الاصدار الكامل

المساعد في :

الكيمياء

Chemistry

للصف السادس العلمي / التطبيقي

2017-2016



اعداد وطباعة

الأستاذ قاسم الناصري

07801575954

شرح مبسط ، ملاحظات مهمة ، حل التمارين

حل أسئلة الفصول ، أسئلة وزارية ، أسئلة إثرائية

الاصدار الكامل

Kasim alnasiry

المساعد في :

الكيمياء

Chemistry

للصف السادس العلمي / التطبيقي

اعداد وطباعة

الأستاذ قاسم الناصري

07801575954

شرح مبسط ، ملاحظات مهمة ، حل التمارين

حل أسئلة الفصول ، أسئلة وزارية ، أسئلة إثرائية

كلمه :

كثيرةٌ هي الملازم المتوفره هذه الايام لمادة الكيمياء للصف السادس العلمي وهذه واحدةٌ اخرى و لايسعني ان اقول انها الافضل ولكن يمكن ان اقول انها متميزه عن البقيه لعدة اسباب منها :

① استخدام احدث برامج الاوفيس وورد في الطباعه وتصميم جميل لكي تكون مريحه اكثر للطالب

② وضع اسئلة الفصل المتعلقه بموضوع معين بجوار ذلك الموضوع وليس في نهاية الفصل كما هو دارج ، لكي يتمكن الطالب من الربط المباشر بين الموضوع وقوانينه والاسئله المتعلقه به

③ كثير من الاساتذه أما ان يكتبو ملازمهم بخط اليد وهذا غير مرغوب فيه احياناً أو يكلفون متخصص بالطباعه لطباعة ملزمته وهو طبعاً غير متخصص بالكيمياء وهذا يؤدي الى اخطاء طباعيه علميه كثيره قد تحيّر الطالب وتخفق في ايصال فكرة المدرس للطالب لذلك قررت طباعتها بنفسي

④ هذه النسخه من الملزمه هي الطبعه الاولى وهي خلاصة مجهود تجاوز الالف ساعة من العمل على الحاسبة وستكون خاضعه للتنقيح والتحديث المستمر من قبلي لمواكبة التغيرات التي من الممكن ان تحدث للمنهج ، وإضافة المزيد من الأسئلة والتمارين الاثرائية وفي حال وجود خطأ معين (غير مقصود) التمس العذر وارجو اعلامي خدمةً للمنفعة العامة وأنا شاكراً جدا سلفا .

وأخيراً نتشرف بزيارتكم لنا على صفحتنا :

https://www.facebook.com/kaschemistry

وندعوكم للانضمام الى كروب (كيمياء اعدادي) على الفيس بوك :

https://www.facebook.com/groups/kaschemistry/

الاهداء ....

الى بلدي العراق الجريح لرد جزء من ديني له

الى طلبتي الاعزاء جميعاً وخصوصاً الطموحين منهم

الجديد في هذه الطبعة (الطبعة الثانية) :

- ☑ تنقيح الملزمة من بعض الاخطاء المطبعية
- ☑ اضافة نماذج من الاسئلة الوزارية للسنوات الاخيرة
- ☑ اضافة اسئلة اثرائية وخارجية

((قاسم الناصري / 07801575954))

الفصل الاول : الترمو ديناميك

مقدمه : الثرموداينمك علم يهتم بدراسة الطاقة وتحولاتها ويهدف نحو تحويل اكبر قدر ممكن من الطاقة الحرارية الناتجة من احتراق الوقود الى انواع اخرى من الطاقات مثل الطاقة الميكانيكية والكهربائية للاستفادة منها في عمل المحركات وغيرها

ويفسر علم الثرمودينمك ظواهر عديدة اهمها :

1- سبب حدوث التفاعلات الكيميائية.

2- التنبؤ بحدوث التغيرات الكيميائية والفيزيائية عندما توجد مادة او اكثر تحت ظروف معينة.

3- حدوث بعض التفاعلات تلقائيا واخرى لا تحدث ابداً بشكل تلقائي عند نفس الظروف.

4- سبب حدوث الطاقة المصاحبة للتفاعلات الكيميائية سواء في التفاعلات نفسها او في الوسط المحيط بها.

ولا يهتم علم الثرموداينمك بعامل الزمن الذي يستغرقه حدوث التفاعلات، فهو ينبئ فقط فيما اذا كان تفاعل معين قابل للحدوث او غير قابل للحدوث، دون ان يبين سرعة حدوث هذا التغيير .

انواع الطاقة : يمكن يمكن تقسيم الطاقة بشكل عام الى قسمين رئيسين هما الطاقة الكامنة وتشمل الطاقة الكيميائية المخزونة في جميع انواع المواد وجميع انواع الوقود والطاقة الحركية طاقة جميع الاجسام المتحركة مثل الجزيئات والماء المتحرك وكذلك السيارات وغيرها .

ينص القانون الاول للثرموداينمك على ان : [الطاقة لا تفنى ولا تستحدث من العدم ولكن يمكن تحويلها من شكلٍ الى آخر]

وحدات الطاقة ودرجة الحرارة :

وحدة الطاقة حسب النظام الدولي SI هي الجول Jole : $1\ J = 1\ Kg.m^2/S^2$

وحدة درجة الحراره هي الكلفن K : $K = °C + 273$

الطاقة الحركيه (KE) : تساوي حاصل ضرب نصف في الكتله في مربع السرعه وتقاس بالجول :

$$KE = \frac{1}{2}\ m\ .\ v^2$$

(يجب ان تكون الكتله بالكيلوغرام والسرعه بالمتر على الثانيه) .

مصطلحات ثرموداينمكية :

النظام : عبارة عن جزء معين من الكون(نهتم بدراسته) يتكون من مادة أو المواد المشتركة في حدوث تغيرات فيزيائية أو تفاعلات كيميائية محدودة داخل حدود معينة حقيقية او تخيلية .

المحيط : جزء من الكون يقع خارج حدود النظام ويحيط به .

الكون (المجموعه) : مفهوم يطلق على النظام + المحيط .

النظام المفتوح : هو النظام الذي تسمح حدوده بتبادل مادة النظام وطاقته مع المحيط .مثل وعاء مفتوح يحتوي على ماء مغلي .

النظام المغلق : هو النظام الذي تسمح حدوده بتبادل طاقة النظام وليس مادته مع المحيط .مثل وعاء مغلق يحتوي على ماءمغلي

النظام المعزول : هو النظام الذي لا تسمح حدوده بتبادل طاقة النظام و مادته مع المحيط .مثل الثرموس .

خواص النظام : هي تلك المتغيرات الفيزيائية للنظام ، التي من الممكن ملاحظتها او قياسها مثل عدد مولات المادة او المواد الموجودة في النظام و الحالة الفيزيائية للمواد مثل الحجم والضغط ودرجة الحرارة.

الحرارة Heat :

الحرارة : احد أشكال الطاقة الشائعة في حياتنا اليومية ونرمز للحرارة بالرمز q تنتقل بين جسمين ، درجة حرارتهما مختلفة .

درجة الحرارة : هي مقياس للطاقة الحرارية ووحداتها °C و K .

تتناسب الحرارة المفقودة او المكتسبة لجسم ما طردياً مع التغير في درجات الحرارة ΔT :

$q \propto \Delta T \Rightarrow q = C \times \Delta T \quad : \Delta T = T_f - T_i$

C : السعه الحراريه

T_f : درجة الحراره النهائيه ، T_i : درجة الحراره الابتدائيه

السعة الحرارية (C) Heat capacity : كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة كتلة مقدارها m غرام من اي مادة درجة مئويه واحده ووحدتها هي J/°C وترتبط السعة الحرارية مع الحرارة النوعية ς بالعلاقه التاليه :

$$C = ς \times m$$

الحرارة النوعية (ς) Specific heat : كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة كتلة مقدارها واحد غرام من اي مادة درجة مئويه واحده ووحدتها هي J/g.°C .

وعليه فأن :
$$q = ς \times m \times \Delta T$$

تمرين (1-1) : تغيرت درجة حرارة قطعه من المغنيسيوم كتلتها 10g من 25°C الى 45 °C مع اكتساب حرارة مقدارها 205 J احسب الحرارة النوعية لقطعة المغنيسيوم ؟

الحل /

$\Delta T = T_f - T_i \Rightarrow \Delta T = 45 - 25 \Rightarrow \Delta T = 20\ °C$

$q = ς \times m \times \Delta T \Rightarrow 205 = ς \times 10 \times 20 \Rightarrow ς = 1.03\ J/g.°C$

سؤال (1 – 10) : قطعة من النحاس كتلتها 6 g سخنت من 21°C الى 124 °C ، احسب كمية الحراره بوحدات kJ اذا علمت ان الحراره النوعيه للنحاس J/g.°C 0.39 ؟

الحل /

$\Delta T = T_f - T_i \Rightarrow \Delta T = 124 - 21 \Rightarrow \Delta T = 103\ °C$

$q = ς \times m \times \Delta T \Rightarrow q = 0.39 \times 6 \times 103 \Rightarrow q = 241\ J \xrightarrow{\div 1000} 0.241\ kJ$

سؤال (1 – 9) : قطعه من الفضه كتلتها 360 g وسعتها الحراريه 86 J/ °C احسب حرارتها النوعيه ؟

الحل /

$$C = \varsigma \times m \quad \Rightarrow \quad 86 = \varsigma \times 360 \quad \Rightarrow \quad \varsigma = 0.24 \ \ J/g.°C$$

سؤال (1 – 11) : احسب كمية الحراره المنبعثه بوحدات kJ من 350 g زئبق عند تبريدها من 77 °C الى 12 °C اذا علمت ان الحراره النوعيه للزئبق 0.14 J/g.°C ؟

الحل /

$$\Delta T = T_f - T_i \quad \Rightarrow \quad \Delta T = 12 - 77 \quad \Rightarrow \quad \Delta T = -65 \, °C$$

$$q = \varsigma \times m \times \Delta T \quad \Rightarrow \quad q = 0.14 \times 350 \times -65 \quad \Rightarrow \quad q = 3185 \ \ J \xrightarrow{\div 1000} 3.2 \ kJ$$

سؤال (1 – 12) : اذا تم رفع درجة حرارة 34 g من الايثانول من 25 °C الى 79 °C احسب كمية الحراره الممتصه بواسطة الايثانول اذا علمت ان الحراره النوعيه للايثانول 2.44 J/g.°C ؟

الحل /

$$\Delta T = T_f - T_i \quad \Rightarrow \quad \Delta T = 79 - 25 \quad \Rightarrow \quad \Delta T = 54 \ °C$$

$$q = \varsigma \times m \times \Delta T \quad \Rightarrow \quad q = 2.44 \times 34 \times 54 \quad \Rightarrow \quad q = 4479.8 \ \ J$$

سؤال (1 – 13) : سخنت عينه من ماده مجهوله كتلتها 155 g من 25 °C الى 40 °C مما ادى الى امتصاص حراره مقدارها 5700 J احسب الحراره النوعيه لتلك الماده ؟

الحل /

$$\Delta T = T_f - T_i \quad \Rightarrow \quad \Delta T = 40 - 25 \quad \Rightarrow \quad \Delta T = 15 \, °C$$

$$q = \varsigma \times m \times \Delta T \quad \Rightarrow \quad 5700 = \varsigma \times 155 \times 15 \quad \Rightarrow \quad \varsigma = 2.45 \ \ J/g.°C$$

سؤال (1 – 14) : 4.5 g من حبيبات الذهب امتصت 276 J عند تسخينها ، فاذا علمت ان الحراره الابتدائيه كانت 25 °C ، احسب درجة الحراره النهائيه التي سخنت اليها اذا علمت ان الحراره النوعيه للذهب 0.13 J/g.°C ؟

الحل /

$$q = \varsigma \times m \times \Delta T \quad \Rightarrow \quad q = \varsigma \times m \times (T_f - T_i) \quad \Rightarrow 276 = 0.13 \times 4.5 \times (T_f - 25) \quad \Rightarrow \quad T_f = 496.8 \, °C$$

سؤال (1 – 16) : عند حدوث تفاعل كيميائي في مسعر سعته الحرارية الكلية تساوي 2.4 J/ °C فان درجة حرارة المسعر ترتفع بمقدار 0.12 °C ، احسب التغير في الاتثالبي لذلك التفاعل ؟

الحل /

الحرارة المقاسة في المسعر الحراري q_P تساوي الى التغيير الانثالبي ΔH_r

$$\Delta H_r = q_P = C \times \Delta T \quad \Rightarrow \quad \Delta H_r = q_P = 2.4 \times 0.12 \quad \Rightarrow \quad \Delta H_r = q_P = 0.288 \, kJ$$

حرارة التفاعل (التغير في الانثالبي) Enthalpy :

يسمى التغير في حرارة التفاعل عند ضغط ثابت بحرارة التفاعل او التغير في الانثالبي او بشكل ابسط بانثالبي التفاعل ويرمز له ΔH_r اي ان :

$$\Delta H_r = q_P$$

q_P : الحراره المقاسه عند ضغط ثابت

ويمكن حساب ΔH_r حسب المعادله :

$$\Delta H_r = \Delta H_{Products} - \Delta H_{Reactants}$$

عندما تكون ΔH_r قيمه موجبه فالتفاعل ماص للحراره وعندما تكون ΔH_r قيمه سالبه فالتفاعل باعث للحراره .

دالة الحالة State Function :

هي تلك الخاصية او الكمية التي تعتمد على الحالة الابتدائية (Initial state) للنظام قبل التغير ، والحالة النهائية (Final state) للنظام بعد التغير بغض النظر عن الطريق او المسار الذي تم من خلاله التغير ومن امثلتها الانثالبي والانتروبي والطاقة الحره .

اما الحرارة او الشغل فقيمها تتغير كثيرا بتغير ظروف التجربة، وبالتالي فهي لاتعتبر دوال حالة حيث انها تعتمد على المسار والخطوات التي تم من خلالها التغير .

لايمكن قياس القيمة المطلقة لدوال الحالة وانما يمكن قياس مقدار التغير (Δ) لهذه الدوال .على سبيل المثال، لايمكن قياس القيمة المطلقة للانثالبي :

$$\Delta H = \Delta H_f - \Delta H_i$$

الخواص العامة للمواد :

تقسم الخواص العامة للمواد الى نوعين:

1 – الخواص الشاملة (Extensive Properties) : وهي تشمل جميع الخواص التي تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الكتلة والحجم والسعة الحرارية والانثالبي والانتروبي والطاقة الحرة .. الخ .

2– الخواص المركزة (Intensive Properties) : وتشمل جميع الخواص التي لاتعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الضغط ودرجة الحرارة والكثافة والحرارة النوعية ... الخ.

الكيمياء الحرارية Thermochemistry :

هو العلم الذي يهتم بدراسة الحرارة الممتصة والمنبعثة نتيجة التغيرات الفيزيائية والكيميائية أي تهتم الكيمياء الحرارية بحساب انثالبي التفاعلات الكيميائية والتغيرات الفيزيائية .

فالتفاعل الباعث للحرارة يحول الطاقة الحرارية من النظام الى المحيط وكما هو في التفاعل الكيميائي والتغيير الفيزيائي الاتيين:

تفاعل كيميائي $$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(l)} + Energy$$

تغير فيزيائي $$H_2O_{(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)} + Energy$$

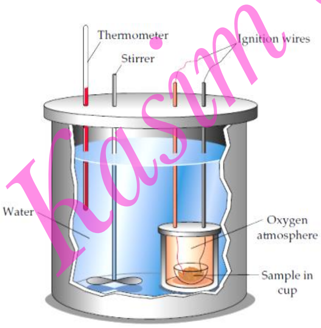
اما التفاعل الماص للحرارة ففيه يمتص النظام الطاقة الحرارية من المحيط وكما هو في التفاعل الكيميائي والتغيير الفيزيائي الاتيين:

تفاعل كيميائي $2HgO_{(s)} + Energy \rightarrow 2Hg_{(l)} + O_{2(g)}$

تغير فيزيائي $H_2O_{(s)} + Energy \rightarrow H_2O_{(l)}$

ملاحظه : عندما تكتب الطاقه Energy في جهة المتفاعلات فالتفاعل ماص وعندما تكتب في جهة النواتج فالتفاعل باعث .

قياس انثالبي التفاعل :



يمكن قياس حرارة التفاعل المنبعثة أو المتحرره باستخدام المسعر الحراري (Calorimeter) الذي هو عباره عن : وعاء للتفاعل توضع فيه كميات معروفة من المواد المتفاعلة مغمور في كمية معينة من الماء(معروفة الكتلة)موجودة في وعاء معزول عزلاً جيداً وتحت ضغط ثابت .

وبما ان الحرارة المنبعثه من التفاعل ترفع درجة حرارة الماء والمسعر لذا يمكن قياس كميتها من الزيادة الحاصله في درجة الحرارة اذا كانت السعة الحرارية للمسعر ومحتوياته معروفة .

تمرين (1- 2) : اذا تم حرق 3g من مركب الهيدرازين N_2H_4 (M=32 g/mol) في مسعر مفتوح يحتوي على 1000 g من الماء (الحراره النوعيه للماء 4.2 J/g.°C) فأن درجة الحراره ترتفع من 24.6 °C الى 28.2 °C ، احسب كمية الحراره المنبعثة نتيجة الاحتراق والانثالبي لاحتراق 1mol من الهيدرازين بوحدة kJ/mol على افتراض ان السعه الحراريه للمسعر مهمله ؟

الحل /

$\Delta T = T_f - T_i \quad \Rightarrow \quad \Delta T = 28.2 - 24.6 \quad \Rightarrow \quad \Delta T = 3.6\ °C$

$q = ς \times m \times \Delta T \quad \Rightarrow \quad q = 4.2 \times 1000 \times 3.6 \quad \Rightarrow \quad q = -15120\ J$

$n_{N_2H_2} = \frac{m}{M} \quad \Rightarrow \quad n_{N_2H_2} = \frac{3}{32} \quad \Rightarrow \quad n_{N_2H_2} = 0.094\ g/mol$

$\frac{-15120}{0.094} = \frac{q}{1} \quad \Rightarrow \quad q = -160851\ J/mol = \Delta H \xrightarrow{\div 1000} -161\ kJ/mol$

سؤال (1 – 17) : اذا تم حرق عينه كتلتها 1.5 g من حامض الخليك CH_3COOH كتلته المولية 60 g/mol بوجود كميه وافيه من الاوكسجين وكان المسعر يحتوي على 750 g من الماء (حرارته النوعيه 4.2 J/g.°C) اذا ارتفعت درجة حرارة المسعر ومحتوياته من 24 °C الى 28 °C احسب كمية الحراره التي يمكن ان تنبعث نتيجة احتراق مول واحد من الحامض ، على فرض ان السعه الحراريه للمسعر مهمله ؟

الحل /

$\Delta T = T_f - T_i \quad \Rightarrow \quad \Delta T = 28 - 24 \quad \Rightarrow \quad \Delta T = 4\ °C$

$q = ς \times m \times \Delta T \quad \Rightarrow \quad q = 4.2 \times 750 \times 4 \quad \Rightarrow \quad q = -12600\ J$

$n_{CH_3COOH} = \frac{m}{M} \quad \Rightarrow \quad n_{CH_3COOH} = \frac{1.5}{60} \quad \Rightarrow \quad n_{CH_3COOH} = 0.025\ g/mol$

$\frac{-12600}{0.025} = \frac{q}{1} \quad \Rightarrow \quad q = \Delta H = -504000\ J/mol$

المعادلة الكيميائية الحرارية :

هي معادله كيميائيه موزونه تعبر عن تفاعل كيميائي او تغير فيزيائي بدلالة الرموز والارقام وتبين مايلي :

① قيمة واشارة التغير في الانثالبي المصاحبة (ΔH) للتفاعل الكيميائي او التغير الفيزيائي اي ان تكون ذات اشارة سالبة (التفاعل باعث) او موجبة (التفاعل ماص) :

$$H_2O_{(s)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta H = 6\ kJ/mol$$

$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} \quad \Delta H = -890\ kJ/mol$$

ويمكن تضمين الحرارة الممتصة أو المنبعثه في المعادلة الحرارية نفسها بوضعها مع المواد المتفاعلة أو مع المواد الناتجة وعلى الشكل الاتي:

$$H_2O_{(s)} + 6\ kJ/mol \longrightarrow H_2O_{(l)}$$

$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} + 890\ kJ/mol$$

② يجب ذكر الحالة الفيزيائية للمواد الداخلة في التفاعل والناتجة منه وتستخدم لهذا الغرض عادة حروف هي s , l , g , aq كما في المعادلات المذكوره اعلاه حيث ان : s (sold) صلب ، l (liquid) سائل ، g (gas) غاز ، aq (aqueous) محلول مائي

③ اذا تم عكس العمليه (تفاعل كيميائي او تغير فيزيائي) فاشارة انثالبي التفاعل تتغير مع بقاء قيمتها :

$$H_2O_{(s)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta H = 6\ kJ/mol$$

$$H_2O_{(l)} \longrightarrow H_2O_{(s)} \qquad \Delta H = -6\ kJ/mol$$

④ عند ضرب أو قسمة طرفي المعادلة بمعامل عددي معين يجب ان تجري نفس العملية على قيمة الانثالبي :

$$H_2O_{(s)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta H = 6\ kJ/mol$$

$$2H_2O_{(s)} \longrightarrow 2H_2O_{(l)} \qquad \Delta H = 2 \times 6\ kJ/mol = 12\ kJ/mol$$

انثالبي التفاعل القياسية (ΔHr°) :

هي مقدار التغير في حرارة التفاعل نتيجة التفاعلات الكيميائية والتغيرات الفيزيائية والمقاسه عند الظروف القياسيه STP (1 atm , 25 ℃ or 298 K) ، ويقاس بوحدة kJ/mol

انثالبي التكوين القياسية (ΔHf°) :

هو كمية الحرارة اللازمة (الممتصه أو المنبعثة) لتكوين مول واحد من اي مركب من عناصره الاساسية المتواجدة بأثبت صورها في الظروف القياسية ، ويقاس بوحدة kJ/mol .

(من أعجب برأيه ضل ومن استغنى بعقله زل)

ملاحظات :

① العناصر الاساسيه (الحره) بأثبت صورها هي حالتها القياسية المتواجد عليها عند الظروف القياسية فالهيدروجين تكون حالته الغازية هي الصورة الاثبت والزئبق حالته السائله والمغنسيوم حالته الصلبه .

② لبعض العناصر اكثر من صورة في الظروف القياسية وعندها سوف نعتمد الاكثر ثباتاً مثل كاربون (C) الكرافيت اثبت من كاربون الماس والكبريت المعيني (S) اثبت من الكبريت الموشوري والفسفور الاحمر (P_4) أثبت من الفسفور الابيض .

③ دائما ماتظهر كسور في المعادلة الحرارية ، ويعود سبب ذلك لكتابة المعادلة الكيميائية التي تمثل تكوين مول واحد من المركب المراد تكوينه .لذا نلجأ لتغيير عدد مولات المواد المتفاعلة بما يتلائم وتكوين مول واحد من المادة الناتجه .

④ كل معادلة حرارية تحقق شروط انثالبي التكوين لابد وأن تحقق شروط انثالبي التفاعل القياسية .لكن ليس بالضروره ان كل معادلة تحقق شروط انثالبي التفاعل يمكن ان تحقق شروط انثالبي التكوين القياسية فمثلاً التفاعل :

$$H_{2(g)} + Br_{2(l)} \longrightarrow 2HBr_{(g)} \quad \Delta H_r^\circ = -72\ kJ$$

انثالبي التفاعل القياسي كما هو مذكور -72 kJ وللحصول على انثالبي التكوين القياسيه يجب قسمة المعادله على 2 حتى تمثل تكوين مول واحد :

$$\Delta H_f^\circ (HBr) = \frac{1}{2}\ \Delta H_r^\circ = \frac{-72}{2}\ kJ/mol = -36\ kJ/mol$$

⑤ كل انثالبي تكوين يساوي انثالبي التفاعل ، ولكن ليس كل انثالبي تفاعل هو انثالبي تكوين .

$\Delta Hr^\circ = \Delta Hf^\circ \times n$ (عدد مولات المادة المتكونة) ⇨ $\Delta Hf^\circ = \frac{\Delta Hr^\circ}{n}$

مثال (1 – 4) : اي من التفاعلات التالية تساوي قيمة انثالبي التفاعل القياسية ΔHr° لها الى قيمة انثالبي التكوين القياسية ΔHf° للمركبات المتكونة ؟

$$(1)\quad 4Fe_{(s)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 2Fe_2O_{3(s)} \quad \Delta H_r^\circ = 1625\ kJ$$

$$(2)\quad C_{(graphite)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \quad \Delta H_r^\circ = -394\ kJ$$

$$(3)\quad CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \quad \Delta H_r^\circ = 283\ kJ$$

الحل /

① لا تساوي انثالبي التفاعل القياسية له الى انثالبي التكوين القياسية لان الناتج 2 مول

② تساوي ΔHr° له الى ΔHf° لانه يحقق الشرطين بتكوين مول واحد ومن عناصره الاساسيه باثبت صورها

③ لا تساوي ΔHr° له الى ΔHf° لان أحد المواد المتفاعلة ليست عناصر اساسية ⇦ CO .

تمرين (1- 3) : اذاعلمت ان حرارة التكوين القياسيه ΔHf° لحامض الكبريتيك H_2SO_4 تساوي -811 kJ/mol اكتب المعادله الكيميائيه الحراريه للتفاعل بحيث تكون ΔHr° مساويه الى ΔHf° ؟

الحل /

$$H_{2\,(g)} + S_{(rhombic)} + 2O_{2\,(g)} \longrightarrow H_2SO_4 \qquad \Delta Hf^\circ = -811\ kJ/mol$$

تمرين (1- 4) : احسب انثالبي التفاعل القياسية ΔHr° للتفاعل التالي اذا علمت ان انثالبي التكوين القياسية ΔH_f° لفلوريد الهيدروجين HF تساوي -271 kJ/mol :

$$H_{2\,(g)} + F_{2\,(g)} \longrightarrow 2HF_{(g)}$$ ؟

الحل /

بما ان انثالبي التكوين القياسيه (الحراره المنبعثه من تكوين مول واحد من HF) تساوي -271 kJ /mol والمعادله اعلاه تشتمل على تكوين 2 مول من HF لذلك يجب ضرب قيمة انثالبي التكوين القياسيه × 2 للحصول على انثالبي التفاعل القياسي اعلاه :

$$\Delta Hr^{\circ} = 2 \times \Delta H_f^{\circ} \quad \Rightarrow \quad \Delta Hr^{\circ} = 2 \times -271 \quad \Rightarrow \quad \Delta Hr^{\circ} = -542 \text{ kJ}$$

تمرين (1- 5) : احسب انثالبي التفاعل القياسي للتفاعل الاتي : $4Al_{(S)} + 3O_{2\,(g)} \longrightarrow 2Al_2O_{3\,(S)}$ اذا علمت حرارة التكوين القياسيه لاوكسيد الالمنيوم تساوي -1670 kJ/mol ؟

الحل /

بما ان انثالبي التكوين القياسيه (الحراره المنبعثه من تكوين مول واحد من Al_2O_3) تساوي -271 kJ /mol والمعادله اعلاه تشتمل على تكوين 2 مول من Al_2O_3 لذلك يجب ضرب قيمة انثالبي التكوين القياسيه × 2 للحصول على انثالبي التفاعل القياسي اعلاه :

$$\Delta Hr^{\circ} = 2 \times \Delta H_f^{\circ} \quad \Rightarrow \quad \Delta Hr^{\circ} = 2 \times -1670 \quad \Rightarrow \quad \Delta Hr^{\circ} = -3340 \text{ kJ}$$

انثالبي الاحتراق القياسية ΔH_C° :

هو كمية الحراره المنبعثه نتيجة حرق مول واحد من اي ماده حرقا تاماً مع الاوكسجين عند الظروف القياسيه (1 atm , 25 °C) وتقاس بوحدة kJ/mol .

ملاحظات :

① تشمل تفاعلات الاحتراق تفاعل المواد مع الاوكسجين حرقاً تاماً بوجود وفرة من الاوكسجين .

② حرق العناصر مع الاوكسجين يؤدي الى تكوين اكاسيدها .

③ حرق المواد العضويه مع الاوكسجين ينتج H_2O و CO_2 و طاقه .

④ جميع تفاعلات الاحتراق باعثه للحراره .

⑤ الشرط الاساسي لتساوي ΔHr° مع ΔH_C° هو حرق مول واحد من الماده مع الاوكسجين :

$$\Delta Hr^{\circ} = \Delta H_C^{\circ} \times n \text{ (عدد مولات المادة المحترقة)}$$

⑥ من المهم جدا موازنة معادلة الاحتراق ولموازنة معادلة الاحتراق نبدأ بموازنة C ثم H ثم O وحسب مايلي :

المعادلة العامة الموزونة لأحتراق المواد العضوية :

$$C_xH_yO + w\,O_2 \rightarrow xCO_2 + \frac{y}{2}H_2O + Energy$$

w : [عدد ذرات O في النواتج – عدد ذرات O في المركب العضوي (أن وجدت)] ÷ 2

تمرين (1- 6) : اكتب معادلة تفاعل احتراق غاز البروبان (C_3H_8) اذاعلمت ان : $\Delta H_C^{\circ}(C_3H_8) = -2219$ kJ/mol ؟

الحل /

$$C_3H_8 + 5O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 4H_2O \qquad \Delta H_C^{\circ}(C_3H_8) = -2219 \text{ kJ/mol}$$

سؤال (1 – 20) : احسب التغيير في انثالي التكوين القياسية لمركب Al_2O_3 والتغير في انثالي الاحتراق القياسيه للالمنيوم للتفاعل :

$$4Al_{(s)} + 3O_2 \longrightarrow 2Al_2O_{3\,(s)} \qquad \Delta Hr^\circ = -3340 \ kJ$$

الحل /

التغير في انثالي التكوين القياسيه لاي ماده من عناصرها الاساسيه باثبت صورها يجب ان يكون لمول واحد والمعادله اعلاه هي لتكوين مولين من اوكسيد الالمنيوم لذا يجب قسمة المعادله على 2 :

$$\Delta H_f^\circ\ (Al_2O_3) = \frac{\Delta Hr^\circ}{2} \Rightarrow \frac{-3340}{2} \Rightarrow -1670\ \ kJ$$

التغير في انثالي الاحتراق لاي ماده يجب ان يكون لمول واحد فقط والمعادله اعلاه هي لاحتراق 4 mol من الالمنيوم لذا يجب قسمة المعادله على 4 :

$$\Delta H_c^\circ\ (Al) = \frac{\Delta Hr^\circ}{4} \Rightarrow \frac{-3340}{4} \Rightarrow -835\ \ kJ$$

انثالبي التغيرات الفيزيائيه :

توجد الماده بثلاث اطوار هي الحاله السائله والحاله الصلبه والحاله الغازيه ، والتغير الفيزيائي هو عملية تحول الماده من طور الى آخر مع بقاء خواصها وتركيبها الكيميائي .

انثالبي التبخر ΔH_{vap} : كمية الحراره الممتصه عند تبخر مول واحد من الماده النقيه وهو يساوي انثالبي التكاثف بعكس الاشاره

انثالبي التكاثف ΔH_{cond} : كمية الحراره المنبعثه عند تكاثف مول واحد من الماده النقيه وهو يساوي انثالبي التبخر بعكس الاشاره :

$$\Delta H_{vap} = -\Delta H_{cond}$$

انثالبي الانصهار ΔH_{fus} : كمية الحراره الممتصه عند انصهار مول واحد من الماده النقيه وهو يساوي انثالبي الانجماد بعكس الاشاره .

انثالبي الانجماد ΔH_{crest} : كمية الحراره المنبعثه عند انجماد مول واحد من الماده النقيه وهو يساوي انثالبي الانصهار بعكس الاشاره :

$$\Delta H_{fus} = -\Delta H_{crest}$$

تمرين (1- 7) : اذا علمت ان انثالبي الانصهار لحامض الخليك الثلجي CH_3COOH يساوي 5.11 kJ/mol احسب انثالبي الانجماد لهذا الحامض ؟

الحل /

$$\Delta H_{fus} = -\Delta H_{crest} \Rightarrow \Delta H_{crest} = -5.11\ \ kJ/mol$$

طرائق حساب انثالبي التفاعل القياسية :

اولا : طريقة استخدام قانون هيس :

هنالك العديد من المركبات الكيميائية لا يمكن تصنيعها بشكل مباشر من عناصرها وذلك لاسباب عديدة منها ان التفاعل قد يسير ببطء شديد او تكون مركبات جانبية غير مرغوبة .لذا يتم اللجوء الى قياس انثالبي التفاعل بطريقة غير مباشره .

قانون هيس : ((عند تحويل المتفاعلات الى نواتج فان التغير في انثالبي التفاعل هو نفسه سواء تم التفاعل في خطوة واحدة او في سلسلة من الخطوات)) .

حيث يتم تجزئة التفاعل الرئيسي الى تفاعلات ثانويه يمكن حساب انثالبي التفاعل لها ومن ثم بالجمع الجبري لهذه التفاعلات الثانويه بعد تعديلها (أي ضربها أو قسمتها على عدد معين أو عكسها) بما يتلائم والحصول على نفس معادلة التفاعل الرئيسي تماماً .

ملاحظه :

1- عند ضرب أو قسمة المعادله على عدد معين يستخدم نفس الاجراء على قيمة ΔHr°

2- عند قلب (عكس) معادلة التفاعل تقلب اشارة ΔHr° .

تمرين (1- 8) : احسب انثالبي التكوين القياسيه للاستلين $C_2H_2\,(g)$ من عناصره الاساسيه : $2C_{graphite} + H_2 \longrightarrow C_2H_2\,(g)$

اذا اعطيت المعادلات الحراريه الاتيه :

① $C_{graphite} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$ $\Delta Hr^{\circ} = -394$ kJ/mol

② $H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)}$ $\Delta Hr^{\circ} = -286$ kJ/mol

③ $2C_2H_2\,(g) + 5O_{2(g)} \longrightarrow 4CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$ $\Delta Hr^{\circ} = -2599$ kJ/mol

الحل /

تضرب المعادله ① ×2 لتصبح كمايلي :

④ $2C_{graphite} + 2O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)}$ $\Delta Hr^{\circ} = -788$ kJ/mol

تقلب المعادله ③ وتقسم على 2 لتصبح كمايلي :

⑤ $2CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow C_2H_2\,(g) + \frac{5}{2}O_{2(g)}$ $\Delta Hr^{\circ} = 1299$ kJ/mol

وبجمع المعادلات ② و ④ و ⑤ :

② $H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)}$ $\Delta Hr^{\circ} = -286$ kJ/mol

④ $2C_{graphite} + 2O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)}$ $\Delta Hr^{\circ} = -788$ kJ/mol

⑤ $2CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow C_2H_2\,(g) + \frac{5}{2}O_{2(g)}$ $\Delta Hr^{\circ} = 1299.5$ kJ/mol

---

$2C_{graphite} + H_2 \longrightarrow C_2H_2\,(g)$ $\Delta Hr^{\circ} = 225.5$ kJ/mol

سؤال (1 – 21) : اكتب نص قانون هيس وفسر فائدته في الكيمياء الحرارية ، ثم من المعادلات الحرارية الآتية عند STP :

① $H_2\,(g) + Cl_2\,(g) \longrightarrow 2HCl\,(g)$ $\Delta Hr^{\circ} = -185$ kJ

② $2H_2\,(g) + O_2\,(g) \longrightarrow 2H_2O\,(g)$ $\Delta Hr^{\circ} = -484$ kJ

احسب ΔHr° للتفاعل الاتي :

$4HCl\,(g) + O_2\,(g) \longrightarrow 2Cl_2\,(g) + 2H_2O\,(g)$ $\Delta Hr^{\circ} = ?$ kJ

الحل /

ينص قانون هيس : ((عند تحويل المتفاعلات الى نواتج فان التغير في انثالبي التفاعل هو نفسه سواء تم التفاعل في خطوة واحدة او في سلسلة من الخطوات)) ، ان فائدة قانون هيس تكمن في امكانية قياس انثالبي التفاعلات التي لايمكن قياسها بشكل مباشر لكون حدوثها غير ممكن لبطئها او لتكون نواتج جانبية.

تقلب المعادله ① وتضرب×2 لتصبح كمايلي :

③ $4HCl_{(g)} \longrightarrow 2H_{2(g)} + 2Cl_{2(g)}$ $\Delta Hr° = +370$ kJ

وبجمع المعادلتين ② و ③ :

② $2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(g)}$ $\Delta Hr° = -484$ kJ

③ $4HCl_{(g)} \longrightarrow 2H_{2(g)} + 2Cl_{2(g)}$ $\Delta Hr° = -370$ kJ

$4HCl_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2Cl_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$ $\Delta Hr° = -114$ kJ

سؤال (1 – 22) : اذا اعطيت المعادلات الحراريه الاتيه عند 25 °C وضغط 1 atm :

① $\frac{1}{2}N_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow NO_{2(g)}$ $\Delta Hr° = 33$ kJ

② $N_{2(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow N_2O_{4(g)}$ $\Delta Hr° = 11$ kJ

احسب $\Delta Hr°$ للتفاعل الاتي : $2NO_{2(g)} \longrightarrow N_2O_{4(g)}$ ؟

الحل /

تقلب المعادله ① وتضرب×2 لتصبح كمايلي :

③ $2NO_{2(g)} \longrightarrow N_{2(g)} + 2O_{2(g)}$ $\Delta Hr° = -66$ kJ

وبجمع المعادلتين ② و ③ :

② $N_{2(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow N_2O_{4(g)}$ $\Delta Hr° = 11$ kJ

③ $2NO_{2(g)} \longrightarrow N_{2(g)} + 2O_{2(g)}$ $\Delta Hr° = -66$ kJ

$2NO_{2(g)} \longrightarrow N_2O_{4(g)}$ $\Delta Hr° = -55$ kJ

سؤال (1 – 23) : اذا كان لديك المعادلات الحراريه الاتيه عند 25 °C وضغط 1 atm :

① $FeO_{(s)} + H_{2(g)} \longrightarrow Fe_{(s)} + H_2O_{(g)}$ $\Delta Hr° = 25$ kJ

② $3FeO_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow Fe_3O_{4(s)}$ $\Delta Hr° = -318$ kJ

③ $H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(g)}$ $\Delta Hr° = -242$ kJ

احسب $\Delta Hr°$ للتفاعل الاتي : $3Fe_{(s)} + 4H_2O_{(g)} \longrightarrow Fe_3O_{4(s)} + 4H_{2(g)}$ ؟

الحل /

تقلب المعادله ① وتضرب×3 لتصبح كمايلي :

④ $3Fe_{(s)} + 3H_2O_{(g)} \longrightarrow 3FeO_{(s)} + 3H_{2(g)}$ $\Delta Hr° = -75$ kJ

تقلب المعادله ③ لتصبح كمايلي :

⑤ $H_2O_{(g)} \longrightarrow H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$ $\Delta Hr° = 242$ kJ

وبجمع المعادلات ② و ④ و ⑤ :

② $3FeO_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow Fe_3O_{4(s)}$ $\Delta Hr° = -318$ kJ

④ $3Fe_{(s)} + 3H_2O_{(g)} \longrightarrow 3FeO_{(s)} + 3H_{2(g)}$ $\Delta Hr° = -75$ kJ

⑤ $H_2O_{(g)} \longrightarrow H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$ $\Delta Hr° = 242$ kJ

$3Fe_{(s)} + 4H_2O_{(g)} \longrightarrow Fe_3O_{4(s)} + 4H_{2(g)}$ $\Delta Hr° = -151$ kJ

سؤال (1 – 35) : اذا علمت ان انثالبي احتراق كل من غاز CO , H_2 , CH_3OH بوحدات kJ/mol هي على التوالي : (284– ، 286– ، 727–) احسب ΔHr° باستخدام قانون هيس للتفاعل الاتي : $CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH$ ؟

الحل /

① $CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2\,(g)} \longrightarrow CO_{2\,(g)}$ $\Delta Hr^\circ = -284$ kJ/mol

② $H_{2\,(g)} + \frac{1}{2}O_{2\,(g)} \longrightarrow H_2O_{(g)}$ $\Delta Hr^\circ = -286$ kJ/mol

③ $CH_3OH_{(g)} + \frac{3}{2}O_{2\,(g)} \longrightarrow CO_{2\,(g)} + 2H_2O$ $\Delta Hr^\circ = -727$ kJ/mol

تضرب المعادله ② ×2 لتصبح كمايلي :

④ $2H_{2\,(g)} + O_{2\,(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(g)}$ $\Delta Hr^\circ = -572$ kJ/mol

تقلب المعادله ③ لتصبح كمايلي :

⑤ $CO_{2\,(g)} + 2H_2O \longrightarrow CH_3OH_{(g)} + \frac{3}{2}O_{2\,(g)}$ $\Delta Hr^\circ = +727$ kJ/mol

وبجمع المعادلات ① و ④ و ⑤ :

① $CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2\,(g)} \longrightarrow CO_{2\,(g)}$ $\Delta Hr^\circ = -284$ kJ/mol

④ $2H_{2\,(g)} + O_{2\,(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(g)}$ $\Delta Hr^\circ = -572$ kJ/mol

⑤ $CO_{2\,(g)} + 2H_2O \longrightarrow CH_3OH_{(g)} + \frac{3}{2}O_{2\,(g)}$ $\Delta Hr^\circ = +727$ kJ/mol

$CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH$ $\Delta Hr^\circ = -129$ kJ/mol

ثانيا : طريقة استخدام قيم انثالبي التكوين القياسية :

يمكن ايجاد انثالبي التفاعل القياسيه عند توفر قيم انثالبي التكوين القياسيه للعناصر أو المركبات الداخله في التفاعل وحسب العلاقه :

$$\Delta Hr^\circ = \sum n\,\Delta Hf^\circ_{(products)} - \sum n\,\Delta Hf^\circ_{(reactants)}$$

ملاحظات :

1- n : عدد مولات المواد المتفاعله أو الناتجه

2– انثالبي التكوين القياسي للعنصر الحر بأثبت صوره يساوي صفر ⇦ لماذا ؟

3– مصطلح اثبت صوره يعني حالته التي يتواجد عليها العنصر عند STP

4– غالباً ماتعطى معادلة التفاعل في السؤال بشكل موزون والا يجب موازنتها

5– حرارة التكوين = حرارة التفكك بعكس الاشاره

تمرين (1 - 9) : يحترق البنزين C_6H_6 في الهواء ليعطي ثاني اوكسيد الكربون الغاز والماء السائل احسب ΔHr° لهذا التفاعل اذا علمت :

$\Delta Hf^\circ(C_6H_{6\,(l)}) = -49$ kJ/mol , $\Delta Hf^\circ(CO_{2\,(g)}) = -394$ kJ/mol , $\Delta Hf^\circ(H_2O_{(l)}) = -286$ kJ/mol

الحل / نكتب معادلة الاحتراق :

$$C_6H_{6\,(l)} + \frac{15}{2}O_{2(g)} \longrightarrow 6\,CO_{2\,(g)} + 3\,H_2O_{(l)}$$

$$\Delta Hr^\circ = \sum n\,\Delta Hf^\circ_{(products)} - \sum n\,\Delta Hf^\circ_{(reactants)}$$

$$\Delta Hr^\circ = \sum 6\times \Delta H_f^\circ (CO_{2\,(g)}) + 3\times \Delta H_f^\circ (H_2O_{\,(l)}) - \sum \Delta H_f^\circ (C_6H_{6\,(l)}) + \frac{15}{2}\times \Delta H_f^\circ (O_{2\,(g)})$$

$$\Delta Hr^\circ = [\,6\times(-394) + 3\times(286)\,] - [\,(+49) + (\frac{15}{2}\times 0)\,]$$

$$\Delta Hr^\circ = -3273\ \ kJ/mol$$

سؤال (1 – 19) : في مسعر حراري وضع 2.6 g من الاستلين C_2H_2 (M=26 g/mol) فوجد ان كمية الحرارة المنبعثه من الاحتراق تساوي 130 kJ ، احسب انثالبية التكوين القياسيه للاستلين اذا علمت ان :

$$\Delta H_f^\circ (CO_{2\,(g)}) = -393.5\ \ kJ/mol \quad , \quad \Delta H_f^\circ (H_2O_{\,(l)}) = -286\ \ kJ/mol$$

الحل /

نكتب معادلة الاحتراق للأستلين :

$$C_2H_{2\,(g)} + \frac{5}{2}O_{2(g)} \longrightarrow 2\,CO_{2\,(g)} + H_2O_{\,(l)}$$

$$n_{(C_2H_2)} = \frac{m}{M} \Rightarrow n_{(C_2H_2)} = \frac{2.6}{26} \Rightarrow n_{(C_2H_2)} = 0.1\ mol$$

$$\frac{0.1}{-130} = \frac{1}{\Delta Hr^\circ} \Rightarrow \Delta Hr^\circ = -1300\ \ kJ/mol$$

$$\Delta Hr^\circ = \sum n\,\Delta Hf^\circ_{(products)} - \sum n\,\Delta Hf^\circ_{(reactants)}$$

$$\Delta Hr^\circ = \sum 2\times \Delta H_f^\circ (CO_{2\,(g)}) + \Delta H_f^\circ (H_2O_{\,(l)}) - \sum \Delta H_f^\circ (C_2H_{2\,(g)}) + \frac{5}{2}\times \Delta H_f^\circ (O_{2\,(g)})$$

$$-1300 = [\,2\times(-393.5) + (-286)\,] - [\,\Delta H_f^\circ (C_2H_{2\,(g)}) + (\frac{5}{2}\times 0)\,]$$

$$\Delta H_f^\circ (C_2H_{2\,(g)}) = 227\ \ kJ/mol$$

سؤال (1 – 25) : احسب ΔHr° للتفاعل الآتي عند درجة حراره 25 °C وضغط 1 atm :

$$2NH_{3\,(g)} + 3O_{2\,(g)} + 2CH_{4\,(g)} \longrightarrow 2HCN_{\,(g)} + 6H_2O_{\,(g)}$$

اذا اعطيت المعلومات الاتيه :

$$\Delta H_f^\circ (NH_{3(g)}) = -46\ \ kJ/mol \quad , \quad \Delta H_f^\circ (CH_{4\,(g)}) = -75\ \ kJ/mol$$

$$\Delta H_f^\circ (HCN_{(g)}) = 135\ \ kJ/mol \quad , \quad \Delta H_f^\circ (H_2O_{\,(g)}) = -242\ \ kJ/mol$$

الحل /

$$\Delta Hr^\circ = \sum n\,\Delta Hf^\circ_{(products)} - \sum n\,\Delta Hf^\circ_{(reactants)}$$

$$\Delta Hr^\circ = \sum 2\times \Delta H_f^\circ (HCN_{\,(g)}) + 6\times\Delta H_f^\circ (H_2O_{\,(g)}) - \sum 2\times\Delta H_f^\circ (NH_{3\,(g)}) + 3\times \Delta H_f^\circ (O_{2\,(g)}) + 2\times\Delta H_f^\circ (CH_{4\,(g)})$$

$$\Delta Hr^\circ = [\,2\times(135) + 6\times(-242)\,] - [\,2\times(-46) + (3\times 0) + 2\times(-75)\,]$$

$$\Delta Hr^\circ = -940\ \ kJ/mol$$

سؤال (1 – 26) : احسب انثالبي التكوين القياسيه للمركب $HPO_{3\,(s)}$ اذا اعطيت المعلومات الاتيه :

$$P_4O_{10\,(s)} + 4HNO_{3\,(l)} \longrightarrow 4HPO_{3\,(s)} + 2N_2O_{5\,(g)} \qquad \Delta Hr^\circ = -180\ kJ/mol$$

$$\Delta H_f^\circ (P_4O_{10\,(g)}) = -2948\ kJ/mol \quad , \quad \Delta H_f^\circ (HNO_{3\,(g)}) = -174\ kJ/mol$$

$$\Delta H_f^\circ (N_2O_{5\,(g)}) = -43\ kJ/mol$$

الحل /

$$\Delta Hr^\circ = \sum n\,\Delta Hf^\circ_{(products)} - \sum n\,\Delta Hf^\circ_{(reactants)}$$

$$\Delta Hr^\circ = \sum 4\times \Delta H_f^\circ (HPO_{3\,(S)}) + 2\times\Delta H_f^\circ (N_2O_{5\,(g)}) - \sum \Delta H_f^\circ (P_4O_{10\,(g)}) + 4\times \Delta H_f^\circ (HNO_{3\,(g)})$$

$$-180 = [\,4\times \Delta H_f^\circ (HPO_{3\,(g)}) + 2\times(-43)\,] - [\,(-2948) + (4\times(-174))\,]$$

$$\Rightarrow \quad \Delta H_f^\circ (HPO_{3\,(s)}) = -943.5\ kJ/mol$$

العمليات التلقائية :

تعرف العملية التلقائية بانها عملية فيزيائية او كيميائية يمكن ان تحدث من تلقاء نفسها عند ظروف معينة دون تأثير من اي عامل خارجي ، مثل : سقوط الماء من اعلى الشلال ، انتقال الحرارة من الجسم الحار الى الجسم البارد ، انجماد الماء النقي تلقائياً تحت الصفر المئوي ، صدأ الحديد ، تتفاعل قطعة الصوديوم مع الماء بشده ، تمدد الغاز تلقائياً في الاناء المفرغ من الهواء .

س / ماهو السبب الذي يجعل بعض العمليات تحدث تلقائياً ؟

ج / لانها تؤدي الى انخفاض في طاقة النظام الكلية(طاقة اقل تعني اكثر استقراراً)، أي ان الطاقة النهائية اقل من الطاقة الابتدائية للنظام . ولوحظ ان اغلب التفاعلات التي يرافقها انخفاض في الطاقة اي الانثالبي (التفاعلات الباعثة للحرارة) تحدث تلقائياً عند الظروف القياسية .

س / هل ان هذا الافتراض يقودنا للقول ان اي تفاعل تلقائي يجب ان يكون باعثاً للحرارة ؟

ج / لايمكن تعميم هذا الافتراض وذلك لسبب بسيط جداً هو ان هنالك بعض التغيرات الفيزيائية والكيميائية تكون ماصة للحرارة وتحدث تلقائياً، مثل : ذوبان كلوريد الامونيوم في الماء ، وتفكك اوكسيد الزئبق ، وانصهار الجليد وتبخر الماء في درجة حرارة الغرفة .

وعليه : لايمكننا التنبؤ بتلقائية التفاعل سواء كان باعثاً او ماصاً للحرارة .لذلك تم اللجوء الى دالة ثرموداينمكية جديدة تسمى بالانتروبي.

سؤال (1 – 28) : ماذا نعني بالعملية التلقائية .وضح ذلك ثم اعط مثالين لكل من العمليات التلقائية وغير التلقائية ؟

الحل /

العملية التلقائية : اي عملية فيزيائية او كيميائية يمكن ان تحدث من تلقاء نفسها عند ظروف معينة دون تأثير من اي عامل خارجي ومن امثلة العمليات التلقائية سقوط الماء من اعلى الشلال وذوبان قطعة السكر وعكس تلك العمليات اي صعود الماء الى اعلى الشلال وتجمع السكر الى شكله الابتدائي هي عمليات غير تلقائية.

سؤال : اي من العمليات الآتية تلقائية وايها غير تلقائية :

أ)ذوبان ملح الطعام في الماء.   ب)تسلق قمة إيفرست.   ج)انتشار رائحة العطر في الغرفة بعد رفع غطاء قنينة العطر.

د)فصل الهيليوم والنيون من مزيج من الغازات .

الحل /

أ)عملية تلقائية   ب)عملية غير تلقائية   ج)عملية تلقائية   د)عملية غير تلقائية

الانتروبي Entropy (S) :

دالة حاله ثرموديناميكيه تعتبر مقياس للعشوائيه أو لاانتظام النظام وهي تتناسب طردياً معه ولايمكن قياس القيمه المطلقه لها وانما يمكن قياس مقدار التغير الحاصل فيها : $\Delta S_r = S_f - S_i$; f : نهائي ، i : ابتدائي ، وتقاس بوحدة J/K.mol

فاذا كانت قيمة ΔS_r مقدار موجب فهذا يعني زياده في العشوائيه ، واذا كانت قيمة ΔS_r مقدار سالب فهذا يعني نقصان في العشوائيه ، وعليه يمكن القول ان جميع التفاعلات الكيميائيه والتغيرات الفيزيائيه التي تجري بشكل تلقائي يرافقها دائماً زياده في الانتروبي (العشوائيه)

علل / تؤدي عملية الانصهار الى زياده في الانتروبي ؟

ج / لان الذرات او الجزيئات عند الانصهار تبدأ بالحركة خارج الشبكة البلورية بعد ان كانت محصورة في مواقع ثابتة مما يزيد من عشوائيتها

علل / تؤدي عملية التبخر الى زيادة في الانتروبي ؟

ج / تكون الذرات او الجزيئات في الحالة السائلة في حالة تجاذب قوي ومنتظمة بنظام هيكلي وعند التبخر فانها تتحرك خارج النظام الهيكلي للماء مما يزيد من عشوايتها لذا يحدث انتقال من الانتظام الى اللاانتظام يصاحبه زيادة في الاتروبي .

علل / الانتروبي في عملية التبخر اكبر من تلك التي في عملية الانصهار ؟

ج / لان الذرات او الجزيئات في الطور الغازي تنتشر بشكل عشوائي اكبر لملئ فراغات جميع الحيز الذي تتواجد فيه .

علل / تؤدي العمليات التي تجري في المحلول دائما الى زيادة في الانتروبي ؟

ج / عند ذوبان المادة الصلبة في الماء ينكسر النظام الهيكلي المنتظم لها وكذلك جزء من النظام الهيكلي للمذيب (الماء) وعليه سيكون للمحلول لا انتظام اكثر مما للمذيب النقي والمذاب النقي معا .

علل / يؤدي التسخين الى زيادة الانتروبي ؟

ج / لانه يؤدي الى : 1 – زيادة الحركات الانتقالية للجزيئات   2 – زيادة الحركات الدورانية والاهتزازية

3– ازدياد انواع الطاقات المرتبطة جميعها بالحركه الجزيئية .

س / ماهي العوامل التي تزيد من الانتروبي عند اذابة ماده ايونيه مثل NaCl ؟

ج / أ – عملية تكوين المحلول (خليط المذاب مع المذيب)   ب – تفكك المركب الصلب الى ايونات .

سؤال (1 – 30) : عرف الانتروبي وماهي وحداته حسب النظام الدولي (SI) ؟ الجواب : اعلاه

تمرين (1 - 10) : كيف تتغير انتروبي النظام للعمليات الاتية:

أ) تكثف بخار الماء. ب) تكون بلورات السكر من محلوله فوق المشبع

ج) تسخين غاز H_2 من 20 °C الى 80 °C د) تسامي اليود الصلب

الحل /

أ- تحول بخار الماء الى سائل(تكثيف)يقلل من عشوائية النظام اي يؤدي الى نقصان في الانتروبي.

ب- تكون بلورات السكر من محلوله فوق المشبع يقلل من عشوائية النظام اي يؤدي الى نقصان في الانتروبي.

ج- يزيد تسخين غاز H_2 من 20 °C الى 80 °C عشوائية النظام مما يؤدي الى زيادة في الانتروبي .

د- تسامي اليود الصلب اي تحوله من الطور الصلب الى الطور الغازي يزيد من عشوائية النظام وبالتالي يزيد من الانتروبي.

سؤال : كيف يتغير انتروبي النظام (تزداد ام تقل) في كل مما يلي من العمليات :

أ) ذوبان مادة صلبة في مذيب ب) تجمد سائل ج) تحول بخار الى صلب

د) تكثف بخار الى سائل. هـ) تسامي مادة صلبة و) ذوبان اليوريا في الماء.

الحل /

أ) تنتشر جزيئات المادة الصلبة في المذيب مما يؤدي الى زيادة العشوائية لذا تزداد انتروبي هذا النظام.

ب) تجمد سائل هي تحول السائل الى صلب اكثر انتظاماً لذا تقل الانتروبي لزيادة الانتظام.

ج) تحول البخار الى صلب اي زيادة الانتظام في النظام مما يؤدي الى نقصان الانتروبي.

د) تحول البخار الى سائل اي زيادة الانتظام في النظام مما يؤدي الى نقصان الانتروبي.

هـ) التسامي هو تحول المادة من الطور الصلب الى الطور الغازي دون المرور بالحالة السائلة لذا فالعملية يصاحبها ازدياد اللانتظام اي زيادة في الانتروبي.

و) تنتشر جزيئات اليوريا الصلبة في الماء مما يؤدي الى الزيادة في العشوائية اي تزداد الانتروبي.

حساب الانتروبي القياسية ΔS_r° للتفاعلات الكيميائية :

يمكن ايجاد التغير في انتروبي التفاعل القياسيه عند توفر قيم الانتروبي المطلقه للعناصر أو المركبات الداخله في التفاعل وحسب العلاقه :

$$\Delta S_r^\circ = \sum n S^\circ_{(products)} - \sum n S^\circ_{(reactants)}$$

n : عدد مولات المواد المتفاعله أو الناتجه

وحدات الانتروبي حسب SI هي : J/K.mol

انتروبي العنصر الحر بأثبت صوره لايساوي صفر بل له قيمه محدده . (تذكّر ان انثالبي التكوين القياسي للعنصر الحر بأثبت صوره يساوي صفر)

تمرين (11 - 1) : احسب التغير في الانتروبي المطلقة ΔSr° للتفاعل التالي عند الظروف القياسيه :

$$4Fe_{(s)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 2Fe_2O_{3(s)}$$

اذا علمت ان : $S^{\circ}(Fe_2O_{3(s)}) = 87$ J/K.mol ، $S^{\circ}(O_{2(g)}) = 205$ J/K.mol ، $S^{\circ}(Fe_{(s)}) = 27$ J/K.mol ؟

الحل /

$$\Delta Sr^{\circ} = \sum n S^{\circ}_{(products)} - \sum n S^{\circ}_{(reactants)}$$
$$\Delta Sr^{\circ} = [2 S^{\circ}(Fe_2O_{3(s)})] - [4 S^{\circ}(Fe_{(s)}) + 3 S^{\circ}(O_{2(g)})]$$
$$\Delta Sr^{\circ} = [2 \times (87)] - [4 \times (27) + 3 \times (205)]$$
$$\Delta Sr^{\circ} = -549 \text{ J/K.mol}$$

سؤال (1 – 27) : احسب ΔSr° للتفاعل الاتي عن درجة حراره $25\,^{\circ}C$ وضغط 1 atm :

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \longrightarrow 2NH_{3(g)}$$

، اذا علمت ان : $S^{\circ}(NH_{3(s)}) = 193$ J/K.mol ، $S^{\circ}(H_{2(g)}) = 131$ J/K.mol ، $S^{\circ}(N_{2(g)}) = 192$ J/K.mol ؟

الحل /

$$\Delta Sr^{\circ} = \sum n S^{\circ}_{(products)} - \sum n S^{\circ}_{(reactants)}$$
$$\Delta Sr^{\circ} = [2 S^{\circ}(NH_{3(s)})] - [S^{\circ}(N_{2(g)}) + 3 S^{\circ}(H_{2(g)})]$$
$$\Delta Sr^{\circ} = [2 \times (193)] - [(192) + 3 \times (131)]$$
$$\Delta Sr^{\circ} = -199 \text{ J/K.mol}$$

سؤال (1 – 32) : احسب ΔSr° للتفاعل الاتي عند STP :

$$SiH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow SIO_{2(s)} + 2H_2O_{(l)}$$

اذا علمت ان : $S^{\circ}(O_{2(g)}) = 205$ J/K.mol ، $S^{\circ}(SiH_{4(g)}) = 206$ J/K.mol

$S^{\circ}(SIO_{2(s)}) = 42$ J/K.mol , $S^{\circ}(H_2O_{(l)}) = 70$ J/K.mol

الحل /

$$\Delta Sr^{\circ} = \sum n S^{\circ}_{(products)} - \sum n S^{\circ}_{(reactants)}$$
$$\Delta Sr^{\circ} = [S^{\circ}(SIO_{2(s)}) + 2 S^{\circ}(H_2O_{(s)})] - [S^{\circ}(SiH_{4(g)}) + 2 S^{\circ}(O_{2(g)})]$$
$$\Delta Sr^{\circ} = [(42 + 2 \times 70)] - [(205) + 2 \times (205)]$$
$$\Delta Sr^{\circ} = -434 \text{ J/K.mol}$$

سؤال (1 – 33) : اذا علمت ان قيمة ΔSr° للتفاعل التالي تساوي 137 J/K.mol عند درجة حراره $25\,^{\circ}C$ وضغط 1 atm ، وان قيم $S^{\circ}(O_{2(g)}) = 205$ J/K.mol ، فما قيمة S° للاوزون O_3 :

$$2O_{3(g)} \longrightarrow 3O_{2(g)}$$ ؟

الحل /

$$\Delta Sr^{\circ} = \sum n S^{\circ}_{(products)} - \sum n S^{\circ}_{(reactants)}$$
$$\Delta Sr^{\circ} = [3S^{\circ}(O_{2(g)})] - [2S^{\circ}(O_{3(g)})]$$
$$137 = [(3 \times 205)] - [2S^{\circ}(O_{3(g)})]$$
$$S^{\circ}(O_{3(g)}) = 239 \text{ J/K.mol}$$

طاقة كبس الحرة ΔG Gibbs Free Energy :

علمنا سابقاًان العمليات التلقائية ترافقها زيادة في الانتروبي(Δ S موجبة) وان يرافقها انبعاث في الحرارة (ΔH سالبة) الا ان هناك تحولات تلقائية يرافقها تناقص في العشوائية او امتصاص في الحراره لذلك فان معرفة الانتروبي بمفردها وبمعزل عن الانثالبي أو بالعكس لايساعد في تحديد وبشكل دقيق امكانية حصول التغير بشكل تلقائي ام لا ، ولغرض تحديد ذلك استطاع العالم كبس ادخال داله ثرموديناميكيه جديده سميت بأسمه هي طاقة كبس الحره وتعرف على انها :

((دالة حاله ثرموديناميكيه تعتبر القوه المسيره للتفاعلات تصف الطاقه العظمى التي يمكن الحصول عليها من قياس الانثالبي والانتروبي بثبوت درجة الحراره والضغط وتعتبر مؤشراً حقيقياً لتلقائية أو عدم تلقائية التفاعلات الكيميائيه والتغيرات الفيزيائيه)) :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad J/mol \;,\; kJ/mol$$

ΔG قيمه موجبه ⇦ التفاعل غير تلقائي

ΔG قيمه سالبه ⇦ التفاعل تلقائي

ΔG صفر ⇦ التفاعل في حالة اتزان

علل / تعد طاقة كبس الحرة مؤشرا حقيقيا لتلقائية التفاعلات من عدمها ؟

ج / لانها تتيح لنا التنبؤ بتلقائية التفاعلات من عدمها بشكل ابسط من الاعتماد على استخدام قيم الانثالبي والانتروبي كلٌ على انفراد وذلك من خلال تحديد اشارتها فاذا كانت موجبة تعني ان التفاعل او التحول غير تلقائي واذا كانت سالبة تعني ان التفاعل تلقائي واذا كانت تساوي صفر فان التفاعل او التحول في حالة اتزان .

طاقة كبس الحرة القياسية للتفاعل ΔGr° :

هي مقدار التغير في الطاقة الحرة القياسية للتفاعل عندما يجري تحت ظروف قياسية STP (1 atm , 25 °C)

ويمكن حسابها عند توفر قيم طاقة كبس الحره للتكوين القياسيه ΔG_f° للمركبات والعناصر الداخله في التفاعل حسب المعادلة :

$$\Delta Gr^\circ = \sum n\,\Delta G_f^\circ\,_{(products)} - \sum n\,\Delta G_f^\circ\,_{(reactants)} \qquad J/mol \;,\; kJ/mol$$

طاقة كبس الحره للتكوين القياسيه ΔG_f° :

مقدار التغيير في الطاقة الحرة عند تكوين مول واحد من اي مركب من عناصره الاساسية باثبت صورها عند الظروف القياسيه STP وهي (تساوي صفر) للعناصر باثبت صورها عند الظروف القياسيه.

تمرين (1 - 12) : جد قيمة ΔG_r° للتفاعل الاتي عند STP وبين هل التفاعل يحدث تلقائياً ام لا :

$2NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2NO_{2(g)}$ ، اذا علمت ان : $\Delta G_f^\circ (NO_{(g)}) = 87\ kJ/mol$ ، $\Delta G_f^\circ (NO_{2(g)}) = 52\ kJ/mol$ ؟

الحل /

$$\Delta Gr^\circ = \sum n\,\Delta G_f^\circ\,_{(products)} - \sum n\,\Delta G_f^\circ\,_{(reactants)}$$

$$\Delta Gr^\circ = [\,2 \times \Delta G_f^\circ (NO_{2(g)})\,] - [\,2 \times \Delta G_f^\circ (NO_{(g)}) + \Delta G_f^\circ (O_{2(g)})\,]$$

$$\Delta Gr^\circ = [\,2 \times 52\,] - [\,2 \times 87 + 0\,] \Rightarrow \Delta Gr^\circ = -70\ kJ/mol \Rightarrow$$

بما ان قيمة ΔGr° مقدار سالب ⇦ التفاعل تلقائي

سؤال (1 – 15) : جد قيمة ΔG_r° للتفاعل : $2CO_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)}$ الذي يجري عند الظروف القياسيه اذا اعطيت المعلومات الاتيه :

$\Delta H_f^\circ\ (CO) = -110.5\ kJ/mol \quad , \quad \Delta H_f^\circ\ (CO_2) = -393.5\ kJ/mol$

$S^\circ\ (CO_2) = 214\ J/K.mol \quad , \quad S^\circ\ (CO) = 198\ J/K.mol \quad , \quad S^\circ\ (O_2) = 205\ J/K.mol$

الحل /

$\Delta H_r^\circ = \sum n\,\Delta H_f^\circ\ _{(products)} - \sum n\,\Delta H_f^\circ\ _{(reactants)}$

$\Delta H_r^\circ = [2\times(-393.5)] - [2\times(-110.5) + (0)] \quad \Rightarrow \quad \Delta H_r^\circ = -566\ kJ/mol$

$\Delta S_r^\circ = \sum n\,S^\circ\ _{(products)} - \sum n\,S^\circ\ _{(reactants)}$

$\Delta S_r^\circ = [2\times(214)] - [2\times(198) + (205)] \quad \Rightarrow \quad \Delta S_r^\circ = -173\ J/K.mol \xrightarrow{\div 1000} -0.173\ kJ/K.mol$

$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ$

$\Delta G_r^\circ = [(-566) - 298\times(-0.173)] \quad \Rightarrow \quad \Delta G_r^\circ = -514.4\ kJ/mol$

سؤال (1 – 24) : تتفكك كاربونات الكالسيوم حسب المعادله الاتيه : $CaCO_{3(s)} \longrightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$ ، قيمة ΔS_r° للتفاعل $160\ J/K.mol$ فأذا علمت ان ΔH_f° لكل من : $CO_{2(g)}$, $CaO_{(s)}$, $CaCO_{3(s)}$ هي على التوالي بوحدات kJ/mol : (-393.5 , -635 , -1207) ، جد :

1) ΔH_r° للتفاعل ، ثم ارسم مخطط الطاقة 2) ΔG_r° للتفاعل 3) درجة الحراره التي سيصبح عندها التفاعل تلقائي ؟

الحل /

1) $\Delta H_r^\circ = \sum n\,\Delta H_f^\circ\ _{(products)} - \sum n\,\Delta H_f^\circ\ _{(reactants)}$

$\Delta H_r^\circ = [(-635) + (-393)] - (-1207)] \quad \Rightarrow \quad \Delta H_r^\circ = 178.5\ kJ/mol$

$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ$

2) $\Delta S_r^\circ : 160\ J/K.mol \xrightarrow{\div 1000} 0.16\ kJ/K.mol$

$\Delta G_r^\circ = [(178.5) - 298\times(-0.16)] \quad \Rightarrow \quad \Delta G_r^\circ = 130.8\ kJ/mol$

3) لكي يصبح التفاعل تلقائي $\Rightarrow \Delta G_r^\circ < 0 \Rightarrow \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ < 0 \Rightarrow \Delta H_r^\circ < T\Delta S_r^\circ$

$\Rightarrow T > \frac{\Delta H_r^\circ}{\Delta S_r^\circ} \quad \Rightarrow T > \frac{178.5^\circ}{0.16} \quad \Rightarrow T > 1115.6\ K$

سؤال (1 – 31) : للتفاعل الاتي : $2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(g)}$ احسب قيمة ΔS_r° للتفاعل بوحدات $J/K.mol$ علماً بأن : $\Delta H_f^\circ (H_2O) = -242\ kJ/mol \quad , \quad \Delta G_f^\circ (H_2O) = -288\ kJ/mol$ ؟

الحل /

$\Delta G_r^\circ = \sum n\,\Delta G_f^\circ\ _{(products)} - \sum n\,\Delta G_f^\circ\ _{(reactants)}$

$\Delta G_r^\circ = [2\times \Delta G_f^\circ (H_2O_{(g)})] - [2\times \Delta G_f^\circ (H_{2(g)}) + \Delta G_f^\circ (O_{2(g)})]$

$\Delta G_r^\circ = [2\times(-288)] - [0 + 0]$

$\Delta G_r^\circ = -576\ kJ/mol$

$\Delta H_r^\circ = \sum n\,\Delta H_f^\circ\ _{(products)} - \sum n\,\Delta H_f^\circ\ _{(reactants)}$

$\Delta H_r^\circ = [2\times \Delta H_f^\circ (H_2O_{(g)})] - [2\times \Delta H_f^\circ (H_{2(g)}) + \Delta H_f^\circ (O_{2(g)})]$

$\Delta H_r^\circ = [2\times(-242)] - [0 + 0]$

$\Delta H_r^\circ = -484\ kJ/mol$

$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ$

$-456 = -484 - 298\times \Delta S_r^\circ \quad \Rightarrow \quad \Delta S_r^\circ = 94\ J/K.mol$

سؤال (1 – 36) : جد درجة الحراره التي ستصبح عندها التفاعلات الاتيه تلقائيه اذ علمت :

التفاعل A : $\Delta H_r = +126\ kJ/mol \quad , \quad \Delta S_r = +48\ J/K.mol$

التفاعل B : $\Delta H_r = -12\ kJ/mol \quad , \quad \Delta S_r = -105\ J/K.mol$

الحل /

لكي يصبح التفاعل تلقائي يجب ان تكون قيمة ΔG_r قيمه سالبه أي ان المقدار $\Delta H_r - T\Delta S_r$ اقل من صفر

A) $\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r \Rightarrow 0 > \Delta H_r - T\Delta S_r \Rightarrow T\Delta S_r > \Delta H_r \Rightarrow T > \frac{\Delta Hr}{\Delta Sr}$

ΔS_r : $48\ J/K.mol \xrightarrow{\div 1000} 0.048\ kJ/K.mol$

$\Rightarrow T > \frac{126}{0.048} \Rightarrow T > 2625\ K$

اي ان التفاعل يصبح تلقائياً عند تسخينه الى درجة حرارة اكبر من 2625 كلفن

B) $\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r \Rightarrow 0 > \Delta H_r - T\Delta S_r \Rightarrow T\Delta S_r > \Delta H_r \Rightarrow T > \frac{\Delta Hr}{\Delta Sr}$

ΔS_r : $105\ J/K.mol \xrightarrow{\div 1000} 0.105\ kJ/K.mol$

$\Rightarrow T > \frac{-12}{-0.105} \Rightarrow T > 114.3\ K$

اي ان التفاعل يصبح تلقائياً عند تسخينه الى درجة حرارة اكبر من 114.3 كلفن

سؤال (1 – 37) : من قيم ΔS_r ، ΔH_r تنبأ أي من التفاعلين الاتيين يكون تلقائياً عند درجة حراره 25 °C وضغط 1 atm :

التفاعل A : $\Delta H_r = 11\ kJ/mol \quad , \quad \Delta S_r = 30\ J/K.mol$

التفاعل B : $\Delta H_r = 2\ kJ/mol \quad , \quad \Delta S_r = 113\ J/K.mol$

واذا لم يكن كل من التفاعلين تلقائياً عند درجة حراره 25 °C وضغط 1 atm فبأي درجة حرارة قد يكونا تلقائيين ؟

الحل /

A) $\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r \Rightarrow \Delta S_r : 30\ J/K.mol \xrightarrow{\div 1000} 0.030\ kJ/K.mol$

$\Delta G_r = 11 - 298 \times 0.030 \Rightarrow \Delta G_r = 2.06\ kJ/mol \Rightarrow$ غير تلقائي

لكي يصبح التفاعل تلقائي يجب ان تكون قيمة ΔG_r قيمه سالبه أي ان المقدار $\Delta H_r - T\Delta S_r$ اقل من صفر

$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r \Rightarrow 0 > \Delta H_r - T\Delta S_r \Rightarrow T\Delta S_r > \Delta H_r \Rightarrow T > \frac{\Delta Hr}{\Delta Sr}$

$\Rightarrow T > \frac{11}{0.030} \Rightarrow T > 366.7\ K$

اي ان التفاعل يصبح تلقائياً عند تسخينه الى درجة حرارة اكبر من 366.7 كلفن

B) $\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r \Rightarrow \Delta S_r : 113\ J/K.mol \xrightarrow{\div 1000} 0.113\ kJ/K.mol$

$\Delta G_r = 2 - 298 \times 0.113 \Rightarrow \Delta G_r = -31.7\ kJ/mol \Rightarrow$ تلقائي

(العاقل يعتمد على عمله والجاهل يعتمد على أمله)

تطبيقات معادلة كبس واتجاه سير التفاعلات الكيميائية :

تُعَدُّ معادلة كبس معادلة مهمة جدا عند تطبيقها على التفاعلات الكيميائية، وذات علاقة وثيقة بالتغيرات التي تحدث في خواص النظام وذلك لان استخدام قيم الطاقه الحره تغنينا عن اخذ التغيرات التي تحدث في الانثالبي والانتروبي .

هناك عاملين يتسببان بتغير الطاقه الحره وبالتالي يؤثران على تلقائية التفاعل الكيميائي هما :

① يتجه التفاعل (غالباً) الى الحاله التي يكون فيها الانثالبي اقل مايمكن وتكون التلقائيه اكثر احتمالاً عندما ΔH سالب (التفاعل باعث)

② يتجه التفاعل (غالباً) الى الحاله التي يكون فيها الانتروبي اعلى مايمكن وتكون التلقائيه اكثر احتمالاً عندما ΔS موجب (زيادة العشوائيه)

وبشكل عام : $\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$

ΔG		ΔH	ΔS
تلقائي عند درجات الحراره العاليه	−	+	+
غير تلقائي عند درجات الحراره المنخفضه	+	+	+
غير تلقائي عند جميع درجات الحراره	+	+	−
تلقائي عند جميع درجات الحراره	−	−	+
تلقائي عند درجات الحراره المنخفضه	−	−	−
غير تلقائي عند درجات الحراره العاليه	+	−	−

ملاحظات :

1− عندما تكون اشارات ΔH ، ΔS مختلفه فالتلقائيه لاتعتمد على درجة الحراره وتأخذ ΔG اشارة ΔH دائماً .

2− عندما تكون اشارات ΔH ، ΔS متشابهه فالتلقائيه تعتمد على درجة الحراره وتأخذ ΔG اشارة ΔH أو ΔS

3− اشارة الحد $T\Delta S$ تخالف اشارة ΔS لوجود اشارة سالبه قبله .

4− يجب ان تكون وحدة ΔS المستخدمه في معادلة كبس kJ/K.mol ، ودرجة الحراره بالكلفن

تمرين (1 - 13) : احسب $\Delta Gr°$ للتفاعل الاتي عند STP : $C_5H_{12\,(l)} + 8O_{2(g)} \rightarrow 5\,CO_{2\,(g)} + 6\,H_2O_{\,(l)}$ حيث تم حساب $\Delta Hr°$ للتفاعل من قيم انثالبي التكوين القياسيه وكانت تساوي -3536 kJ/mol ، وتم حساب $\Delta Sr° = 374$ J/K.mol ؟

الحل /

$T \;:\; 25\ °C \xrightarrow{+273} 298\ K$

$\Delta Sr° \;:\; = 374\ J/K.mol \xrightarrow{\div 1000} 0.374\ kJ/K.mol$

$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ \;\Rightarrow\; \Delta G_r^\circ = -3536 - 298 \times 0.374 \;\Rightarrow\; \Delta G_r^\circ = -3647\ \ kJ/mol$

تمرين (1 - 14) : اذا كان لدينا التفاعل الاتي : $HCOOH_{(l)} \rightarrow CO_{(g)} + H_2O_{(l)}$ فاذا كانت قيمة ΔH_r° للتفاعل تساوي 16 kJ/ mol والتغير في الانتروبي ΔS_r° يساوي 234 J/K.mol ، احسب قيمة التغير في الطاقة الحره القياسيه للتفاعل عند الظروف القياسيه ، وهل التفاعل تلقائي أم لا ؟

الحل /

$$\Delta S_r^\circ \; : \; = 234 \;\; J/K.mol \xrightarrow{\div 1000} 0.234 \;\; kJ/K.mol$$

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ \Rightarrow \Delta G_r^\circ = 16 - 298 \times 0.234 \Rightarrow \Delta G_r^\circ = 53.7 \;\; kJ/mol \Rightarrow$$ تلقائي

سؤال (1 – 38) : علل مايأتي على ضوء علاقة كبس $\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$:

1– عملية انصهار الجليد تلقائية بالظروف الاعتيادية. 2– لا يتحلل الماء الى عناصره الاولية بالظروف الاعتيادية.

3– يذوب غاز CO_2 في الماء تلقائياً ويبعث حرارة اثناء عملية ذوبانه . 4– لاتتفكك كاربونات الكالسيوم بدرجات الحرارة الاعتيادية . 5– تفكك اوكسيد الزئبق الثنائي يكون تلقائياً دائماً عند درجات الحرارة العالية . ؟

الحل /

1– عملية انصهار الجليد تلقائيه ⇦ $\Delta G_r = -$

العملية ماصه للحرارة ⇦ $\Delta H_r = +$

النظام يتحول من انتظام الى لا انتظام ⇦ $\Delta S_r = +$

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$$
$$(-) = (+) - T(+)$$
$$(-) = (+) < (-)$$

وهذا يتحقق عند درجات الحراره العاليه وعند خفضها الى المقدار الذي يجعل الحد $\Delta H_r > T\Delta S_r$ يصبح التفاعل غير تلقائي

2 – لا يتحلل الماء الى عناصره الاولية ⇦ $\Delta G_r = +$

العملية ماصه للحرارة ⇦ $\Delta H_r = +$

النظام يتحول من انتظام الى لا انتظام ⇦ $\Delta S_r = +$

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$$
$$(+) = (+) - T(+)$$
$$(+) = (+) > (-)$$

وهذا يتحقق عند درجات الحراره المنخفضه وعند رفعها الى المقدار الذي يجعل الحد $\Delta H_r < T\Delta S_r$ يصبح التفاعل تلقائي .

3– يذوب غاز SO_2 في الماء تلقائياً ⇦ $\Delta G_r = -$

ويبعث حرارة $\Delta H_r = -$

النظام يتحول من لاانتظام الى انتظام ⇦ $\Delta S_r = -$

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$$
$$(-) = (-) - T(-)$$
$$(-) = (-) > (+)$$

وهذا يتحقق عند درجات الحراره الاعتيادية وعند رفعها الى المقدار الذي يجعل الحد $\Delta H_r < T\Delta S_r$ يصبح التفاعل غير تلقائي

4– لا تتفكك كاربونات الكالسيوم ⇦ $\Delta G_r = +$

في درجات الحرارة الاعتيادية ⇦ $\Delta H_r = +$

النظام يتحول من انتظام الى لا انتظام ⇦ $\Delta S_r = +$

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$$
$$(+) = (+) - T(+)$$
$$(+) = (+) > (-)$$

وهذا يتحقق عند درجات الحراره العالية وعند خفضها الى المقدار الذي يجعل الحد $\Delta H_r < T\Delta S_r$ يصبح التفاعل تلقائي .

5– تفكك اوكسيد الزئبق تلقائي ⇦ $\Delta G_r = -$

عند درجات الحرارة العالية ⇦ $\Delta H_r = +$

النظام يتحول من انتظام الى لاانتظام ⇦ $\Delta S_r = +$

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$$
$$(-) = (+) - T(+)$$
$$(-) = (+) < (-)$$

وهذا يتحقق عند درجات الحراره العاليه وعند خفضها الى المقدار الذي يجعل الحد $\Delta H_r > T\Delta S_r$ يصبح التفاعل غير تلقائي

حساب انتروبي التغيرات الفيزيائية :

تعرف درجة الانصهار ودرجة الغليان على انهما الدرجتان الحراريتان اللتان يحدث عندهما اتزان بين ضغط بخار الماده الصلبه أو السائله مع الضغط الجوي اي ان قيمة ΔG عند هذه الدرجتان بالتحديد تساوي صفر اي ان :

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$$

$$0 = \Delta H_{tr} - T\Delta S_{tr} \quad \Rightarrow \quad T\Delta S_{tr} = \Delta H_{tr}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{tr} = \frac{\Delta H_{tr}}{T} \qquad ; \ tr : \text{تحول} \qquad T : K$$

$$\Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T} \qquad ; \ fus : \text{انصهار}$$

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T} \qquad ; \ vap : \text{تبخر}$$

ملاحظة : يستفاد من هذه العلاقتين لحساب انثالبي أو انتروبي التغيرات الفيزيائية عند أي درجة حرارة .

علاقة تروتن Trouten Rule :

لاحظ تروتن ان قيمة ΔS_{vap} لاغلب السوائل تساوي قيمه ثابته وهي $85 \ J/K.mol$ وعليه تصبح المعادله الاخيره اعلاه :

$$85 = \frac{\Delta H_{vap}}{T}$$

ملاحظة : يستفاد من هذه العلاقه في حساب انثالبي التبخر للسوائل عند درجة غليانها (فقط) .

مثال (1 - 13) : احسب انثالبي التبخر ΔH_{vap} للهكسان عند درجة الاتزان بوحدة kJ/mol اذا علمت ان درجة غليانه تساوي $69 \ °C$ ؟

الحل /

$$T : 69 \ °C \xrightarrow{+273} 342 \ K$$

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T} \quad \Rightarrow \quad 85 = \frac{\Delta H_{vap}}{373} \quad \Rightarrow \quad \Delta H_{vap} = 29070 \ J/mol$$

$$29070 \ J/mol \xrightarrow{\div 1000} 29.070 \ kJ/mol$$

تمرين (1 - 15) : احسب التغير في الانتروبي للتحول الاتي : $H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H2O_{(g)}$ علماً ان : $\Delta H_{vap} = 44 \ kJ/mol$ عند درجة غليان الماء $100 \ °C$ ؟

الحل / ملاحظة : عندما يكون ΔS_{vap} مجهولاً لانعتبره يساوي 85 :

$$T : 100 \ °C \xrightarrow{+273} 373 \ K$$

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T} \quad \Rightarrow \quad \Delta S_{vap} = \frac{44}{373} \quad \Rightarrow \quad \Delta S_{vap} = 0.118 \ kJ/K.mol$$

إثرائي : اذاعلمت ان انثالبي الانصهار لكلوريد الصوديوم = $30 \ kJ/mol$ ، وان انتروبي الانصهار له = $28 \ j/K.mol$ ، احسب درجة انصهار كلوريد الصوديوم ؟

الحل /

ملاحظة : يجب توحيد الوحدات قبل الشروع في الحل : $\Leftarrow$ $28 \ j/K.mol \xrightarrow{\div 1000} 0.028 \ kj/K.mol$

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T} \quad \Rightarrow \quad 0.028 = \frac{30}{T} \quad \Rightarrow \quad T = 1071 \ K \xrightarrow{-273} 798 \ °C$$

(عندما يمشي الكسل في الطريق فلابد أن يلحق به الفقر)

الفصل الثاني : الاتزان الكيميائي

التفاعلات غير الانعكاسية والانعكاسية :

التفاعل الكيميائي : هو عملية تتحول فيها مادة واحدة أو أكثر الى مواد جديدة تختلف في صفاتها عن المادة أو المواد التي تفاعلت في البداية .ويعبر عنه بالمعادلة الكيميائية .

المعادلة الكيميائية : هي اختصار علمي بدلالة الرموز والارقام يعبر عن تفاعل كيميائي أو تغير فيزيائي يمثل التحول الحاصل في المواد المتفاعلة للحصول على النواتج .ويمثل السهم في المعادلة اتجاه التفاعل.

تقسم التفاعلات الكيميائيه حسب اتجاه التفاعل الى :

تفاعلات غير انعكاسية (تامه) : هي التفاعلات التي يتم فيها (عند ظروف معينه) استهلاك تام لاحد أو جميع المواد المتفاعلة ،ولا يكون للمواد الناتجه (عند نفس الظروف) القدره على ان تتفاعل لتكوين المواد التي تكونت منها ويؤشر ذلك بسهم واحد ($\longrightarrow$) للدلاله على اتجاه التفاعل مثل : احتراق الوقود ، تعادل H_2SO_4 مع $NaOH$ ، تفاعل HCl مع Na_2CO_3 .

تفاعلات انعكاسية (غيرتامه) : هي التفاعلات التي لايتم فيها (عند ظروف معينه) استهلاك تام لاحد أو جميع المواد المتفاعلة ، و يكون للمواد الناتجه (عند نفس الظروف) القدره على ان تتفاعل لتكوين المواد التي تكونت منها ويؤشر ذلك بسهمين متعاكسين ($\rightleftharpoons$) للدلاله على سير التفاعل بكلا الاتجاهين مثل : تفاعل CH_3COOH مع C_2H_5OH ، تحلل $CaCO_3$ ، تفاعل H_2 مع I_2 .

التفاعلات الانعكاسية وحالة الاتزان :

يسمى التفاعل الذي يتجه من اليسار نحو اليمين بالتفاعل الامامي واصطلح على التفاعل الذي يتجه من اليمن نحو اليسار بالتفاعل الخلفي . في بداية التفاعل الانعكاسي يكون التفاعل الامامي سريعا لتكوين النواتج . وعندما يزداد تركيز النواتج تبدأ بالتفاعل مع بعضها لتكوين المتفاعلات وهكذا يستمر التفاعل باتجاهين متعاكسين الى ان يصل الى حالة معينة تصبح فيها سرعة التفاعل الامامي R_f مساويه الى سرعة التفاعل الخلفي R_b و تسمى هذه الحالة بحالة الاتزان . تكون فيها تراكيز المواد المتفاعله والناتجه متساويه مالم تتغير ظروف التفاعل .

سؤال : تظهر التفاعلات الانعكاسية التي تصل الى حالة الاتزان كأنها متوقفة . علل ذلك ؟

ج / لان حالة الاتزان الكيميائي هي حالة اتزان ديناميكي حركي وليست حالة اتزان استاتيكي (ساكن) اي ان التفاعل مستمر وفي كلا الاتجاهين بالمقدرة والسرعة نفسها .

التفاعلات الانعكاسية المتجانسة وغير المتجانسة :

هي التفاعلات التي تكون فيها المواد المتفاعلة والناتجة جميعها في طور واحد ومن امثلتها :

$$N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)} \quad , \quad Zn_{(s)} + S_{(s)} \rightleftharpoons ZnS_{(s)}$$

$$HCOOH_{(l)} + CH_3OH_{(l)} \rightleftharpoons HCOOCH_{3(l)} + H_2O_{(l)}$$

حالة الاتزان وقانون فعل الكتلة :

وجد عملياً في التفاعلات الانعكاسيه وعند حالة الاتزان ان هناك علاقه ثابته تربط بين تراكيز المواد المتفاعله والمواد الناتجه عند نفس الظروف وان هناك علاقه تربط بين سرعة التفاعل وتراكيز المواد المتفاعله والمواد الناتجه سميت ب ...

قانون فعل الكتله : "عند ثبوت درجة الحرارة فان سرعة التفاعل الكيميائي في اي اتجاهاً كان تتناسب طردياً مع حاصل ضرب التراكيز المولارية للمواد المتفاعلة كلاً منها مرفوع الى اس يمثل عدد المولات الموضوع امام كل مادة في المعادلة الكيميائية الموزونة"

فمثلاً للتفاعل الاتي :

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} 2HI_{(g)} \qquad R_f = k_f[H_2][I_2] \qquad R_b = k_b[HI]^2$$

ثابت الاتزان (Keq) :

يمثل النسبة بين ثابت تناسب سرعة التفاعل الامامي K_f وثابت تناسب سرعة التفاعل الخلفي K_b ، وهو كمية ثابتة مهما تغيرت التراكيز للمواد المتفاعلة أو الناتجة الابتدائية الموضوعة في إناء التفاعل ، وهو خالي من الوحدات ،

فمثلاً للتفاعل الاتي :

$$aA + bB \rightleftharpoons gG + hH$$

$$R_f = k_f[A]^a[B]^b \qquad R_b = k_b[G]^g[H]^h$$

وعند الاتزان فإن سرعة التفاعل الامامي تساوي سرعة التفاعل الخلفي :

$$k_f[A]^a[B]^b = k_b[G]^g[H]^h$$

وبعد اعادة ترتيب المعادله نحصل على :

$$\frac{k_f}{k_b} = \frac{[G]^g[H]^h}{[A]^a[B]^b} \Rightarrow K_{eq} = \frac{[G]^g[H]^h}{[A]^a[B]^b}$$

وعليه يمكن تعريف **ثابت الاتزان Keq** بأنه : ((حاصل ضرب التراكيز المولارية للمواد الناتجة عند حالة الاتزان مقسوماً على حاصل ضرب التراكيز المولارية للمواد المتفاعلة عند الاتزان كلٌ منها مرفوع لاس عدد مولاتها في معادلة التفاعل الموزونة، وهي قيمة ثابتة عند ثبوت درجة الحرارة)).

وعند استخدام التراكيز المولاريه فأن K_{eq} يصبح K_c :

$$K_c = \frac{[G]^g[H]^h}{[A]^a[B]^b}$$

وعندما تكون المواد المشتركة في التفاعل والناتجة في حالتها الغازية يكون من السهولة قياس ضغوطها الجزئية اكثر من قياس تراكيزها المولارية ، لذلك فان من المناسب التعبير عن تركيز الغاز بدلالة ضغطه الجزئي وأن K_{eq} يصبح K_P :

$$K_p = \frac{P_G^g \times P_H^h}{P_A^a \times P_B^b}$$

وعليه يمكن تعريف Keq ايضاً بأنه : حاصل ضرب الضغوط الجزئية للمواد الناتجة عند الاتزان مقسوماً على حاصل ضرب الضغوط الجزئية للمواد المتفاعلة عند الاتزان كلٌ منها مرفوع الى اس عدد مولاتها في معادلة التفاعل الموزونة ، وهي قيمة ثابتة عند ثبوت درجة الحرارة.

ملاحظه :

تحذف التراكيز و الضغوط الجزئيه للمواد السائله النقيه والمواد الصلبه من معادلة حساب ثابت الاتزان لان تراكيزها تبقى ثابته تقريباً وتذكر التراكيز والضغوط الجزئيه للمواد الغازيه وتراكيز المحاليل المائيه فقط .

تمرين (2 – 1) : تفاعل ما متزن ثابت الاتزان له Keq يساوي 4.24 وثابت سرعة التفاعل الخلفي Kb يساوي 0.02 احسب ثابت سرعة التفاعل الامامي Kf ؟

الحل /

$$K_{eq} = \frac{K_f}{K_b} \quad ⇨ \quad 4.24 = \frac{K_f}{0.02} \quad ⇨ \quad K_f = 0.0848$$

تمرين (2 – 2) : اكتب ثوابت الاتزان بدلالة التراكيز المولارية Kc وثوابت الاتزان بدلالة الضغوط الجزئية Kp للتفاعلات التالية :

$$2CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)} + O_{2(g)} \qquad (1)$$

$$3O_{2(g)} \rightleftharpoons 2O_{3(g)} \qquad ($$

$$CO_{(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons COCl_{2(g)} \qquad (3$$

$$H_2O_{(g)} + C_{(s)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + H_{2(g)} \qquad ($$

$$2ZnS_{(s)} + 3O_{2(g)} \rightleftharpoons 2ZnO_{(s)} + 2SO_{2(g)}$$

$$C_6H_5COOH_{(aq)} \rightleftharpoons C_6H_5COO^-_{(aq)} + H^+_{(aq)}$$

$$2NO_{2(g)} + 7H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)} + 4H_2O_{(l)}$$

الحل /

$$K_c = \frac{[CO]^2[O_2]}{[CO_2]^2} \qquad K_p = \frac{P^2_{CO} \times P_{O2}}{P^2_{CO_2}}$$

$$K_c = \frac{[O_3]^2}{[O_2]^3} \qquad K_p = \frac{P^2_{O3}}{P^3_{O_2}}$$

$$K_c = \frac{[COCl_2]}{[CO][Cl_2]} \qquad K_p = \frac{P_{COCl_2}}{P_{CO} \times P_{Cl_2}}$$

$$K_c = \frac{[CO][H_2]}{[H_2O]} \qquad K_p = \frac{P_{CO} \times P_{H_2}}{P_{H_2O}}$$

$$K_c = \frac{[SO_2]^2}{[O_2]^3} \qquad K_p = \frac{P^2_{SO_2}}{P^3_{O_2}}$$

$$K_c = \frac{[C_6H_5COO^-][H^+]}{[C_6H_5COOH]}$$

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[NO_2]^2\,[H_2]^7} \qquad K_p = \frac{P^2_{NH_3}}{P^2_{NO_2} \times P^7_{H_2}}$$

حسابات ثابت الاتزان Keq :

الحاله الاولى : تعطى التراكيز المولاريه أو عدد المولات او الضغوط الجزئيه للمواد المتفاعله والناتجه عند الاتزان ويطلب K_C أو K_P وقد يطلب تركيز أو عدد مولات أو ضغط جزئي لأحد المواد عند التوازن .

طريقة الحل : بالاستخدام المباشر لقانوني ثابت الاتزان وايجاد الطرف المجهول منه بطريقة الوسطين × الطرفين

الحاله الثانيه : تكون قيمة ثابت الاتزان معلومه وتعطى التراكيز المولاريه أو عدد مولات او ضغوط جزئيه ابتدائيه للمواد المتفاعله (فقط) ويكون المطلوب تراكيز أو عدد مولات أو ضغوط جزئيه للمواد المتفاعله والناتجه عند الاتزان .

طريقة الحل : نستعمل طريقة الجدول أو مخطط التفاعل (يتكون من ثلاث صفوف وعدد من الاعمده مساوي لعدد المواد المتفاعله والناتجه) .

الحاله الثالثه : تعطى تراكيز مولاريه أو عدد مولات أو ضغوط جزئيه ابتدائيه للمواد المتفاعله وتركيز أو عدد مولات أو ضغط جزئي لأحد المواد المتفاعله أو الناتجه عند الاتزان ويكون المطلوب ثابت الاتزان .

طريقة الحل : نستعمل طريقة الجدول أو مخطط التفاعل (يتكون من ثلاث صفوف وعدد من الاعمده مساوي لعدد المواد المتفاعله والناتجه) .

والجدول التالي يلخص ماورد اعلاه :

الحاله	المعلوم	المجهول	طريقة الحل
الأولى	تراكيز أو ضغوط للمواد المتفاعله والناتجه عند الاتزان	ثابت الاتزان	قانون ثابت الاتزان
الثانيه	ثابت الاتزان + تراكيز أو ضغوط ابتدائيه للمواد المتفاعله	تركيز أو ضغط للمواد عند الاتزان	طريقة الجدول
الثالثه	تراكيز أو ضغوط ابتدائيه للمواد المتفاعله + تركيز أو ضغط لأحد المواد عند الاتزان	ثابت الاتزان	طريقة الجدول

ملاحظات :

1- عندما يكون حجم وعاء التفاعل المعطى في السؤال هو لتر واحد فأن قيمة التركيز المولاري هو نفسه عدد المولات .

2- اذا كان حجم الوعاء اكبر او اقل من لتر واحد فيجب قسمة عدد المولات على الحجم للحصول على التركيز المولاري

3- قد تعطى كميات المواد بالغرامات وهنا يجب تحويلها الى التركيز المولاري حسب العلاقه : $M = \frac{m}{M \times V}$

4- التراكيز او الضغوط الجزئية الابتدائية تختلف عن التراكيز والضغوط الجزئية عند حالة الاتزان .

5- نعمل مخططاً للتفاعل مروراً بثلاث مراحل يبين تراكيز المواد المشتركة في التفاعل هي : قبل بدء التفاعل (الحالة الابتدائية) ثم التغير الحاصل على التراكيز أو الضغوط الجزئية وفي الاخير وصول التفاعل الى حالة الاتزان .

6- عندما تذكر تراكيز أو ضغوط المواد المتفاعلة فقط في السؤال نعتبر اتجاه التفاعل أمامي ، اما اذا ذكر معها تراكيز أو ضغوط المواد الناتجة فيجب الاعتماد على معلومات اخرى لتحديد اتجاه التفاعل

إثرائي : جد قيمة ثابت الاتزان K_{eq} للتفاعل الاتي عند $100\ ^\circ C$: $2NO_{2\,(g)} \rightleftharpoons N_2O_{4\,(g)}$ اذا علمت ان التراكيز لمواد التفاعل عند حصول حالة الاتزان هي كالاتي : $[NO_2] = 0.017\ M$ ، $[N_2O_4] = 0.002\ M$ ؟

الحل /

$$K_{eq} = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]} \Rightarrow K_{eq} = \frac{0.002}{(0.017)^2} \Rightarrow K_{eq} = 6.92$$

تمرين (2 – 3) : للتفاعل الاتي : $H_{2\,(g)} + Br_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2HBr_{(g)}$ وضع في اناء حجمه لتر واحد 0.4 mol من كل من H_2 ، Br_2 بدرجة حراره $425\ ^\circ C$ ، احسب تراكيز المواد التي تكوّن خليط الاتزان اذا علمت ان ثابت الاتزان لهذا التفاعل K_C يساوي 0.25 ؟

الحل/

بما ان حجم الوعاء 1 لتر ⇦ n = M

	$H_{2\,(g)}$	+ $Br_{2\,(g)}$	⇌ $2HBr_{(g)}$
التراكيز الابتدائيه	0.4	0.4	0.0
التغير في التراكيز	−X	−X	+2X
التراكيز عند الاتزان	0.4 − X	0.4 − X	2X

$$K_C = \frac{[HBr]^2}{[H_2][Br_2]} \Rightarrow 0.25 = \frac{[2X]^2}{[0.4-X][0.4-X]} \Rightarrow 0.25 = \frac{[2X]^2}{[0.4-X]^2}$$

وبجذر الطرفين وحل المعادله نحصل على : $X = 0.08\ mol$ وبالتعويض في التراكيز عند الاتزان :

$$[H_2] = 0.4 - X \Rightarrow [H_2] = 0.4 - 0.08 \Rightarrow [H_2] = 0.32\ mol/L$$
$$[Br_2] = 0.4 - X \Rightarrow [Br_2] = 0.4 - 0.08 \Rightarrow [Br_2] = 0.32\ mol/L$$
$$[HBr] = 2X \Rightarrow [HBr] = 2 \times 0.08 \Rightarrow [HBr] = 0.16\ mol/L$$

تمرين (2 – 4) : للتفاعل الاتي : $2CO_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)} + O_{2\,(g)}$ وضع في اناء حجمه لتر 0.8 mol من غاز CO_2 وبدرجه حراره معينه وعند وصول التفاعل الى حالة الاتزان وجد ان نصف كمية الغاز قد تفككت ، احسب K_C ؟

الحل /

بما ان حجم الوعاء 1 لتر ⇦ n = M

	$2CO_{2\,(g)}$ ⇌	$2CO_{(g)}$ +	$O_{2\,(g)}$
التراكيز الابتدائيه	0.8	0.0	0.0
التغير في التراكيز	−2X	+2X	+X
التراكيز عند الاتزان	0.8 − 2X	2X	X

نصف كمية الغاز قد تفككت ⇦ $\frac{0.8}{2} = 0.4$ ⇦ كمية الغاز المتبقية = 0.4

$0.8 - 2X = 0.4$ ⇨ $X = 0.2$ or : $2X = 0.4$ ⇨ $X = 0.2$

$[CO] = 2X$ ⇨ $[CO] = 2\times 0.2$ ⇨ $[CO] = 0.4$

$[O_2] = X$ ⇨ $[O_2] = 0.2$

$K_C = \frac{[CO]^2[O_2]}{[CO_2]^2}$ ⇨ $K_C = \frac{[0.4]^2[0.2]}{[0.4]^2}$ ⇨ $K_C = 0.2$

تمرين (2 – 5) : في التفاعل الغازي التالي : $3H_{2\,(g)} + N_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3\,(g)}$ وضعت كميات مختلفه (مولات مختلفه) من H_2 و N_2 في اناء سعته لتر وعند وصول التفاعل لحالة الاتزان وجد ان ماأستهلك من H_2 يساوي 0.3 mol وماتبقى من N_2 يساوي 0.2 mol ماعدا مولات كل من H_2 و N_2 قبل التفاعل ، علماً ان K_C للتفاعل يساوي 200 ؟

الحل /

نفرض α ، β مولات H_2 و N_2 قبل التفاعل على التوالي

	$3H_{2\,(g)}$ +	$N_{2\,(g)}$ ⇌	$2NH_{3\,(g)}$
التراكيز الابتدائيه	α	β	0.0
التغير في التراكيز	−3X	−X	+2X
التراكيز عند الاتزان	α − 3X	β − X	2X

$M = \frac{n}{V}$ ⇨ $M = \frac{n}{1}$ ⇨ $M = n$

$3X = 0.3$ ⇨ $X = 0.1\ mol = M$

$\beta - X = 0.2$ ⇨ $\beta - 0.1 = 0.2$ ⇨ $\beta = 0.3 = [N_2]$ قبل التفاعل

⇨ عند الاتزان $[H_2] = \alpha - 3X$ ⇨ $[H_2] = \alpha - 3\times 0.1$ ⇨ $[H_2] = \alpha - 0.3$

$[NH_3] = 2X$ ⇨ $[NH_3] = 2 \times 0.1$ ⇨ $[NH_3] = 0.2\ mol$

$[N_2] = 0.2$

$K_C = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3[N_2]}$ ⇨ $200 = \frac{[0.2]^2}{[\alpha - 0.3]^3[0.2]}$ ⇨ $\alpha = 0.4 = [H_2]$ قبل التفاعل

ملاحظه : قد ترد مصطلحات كثيره في الاسئله المتعلقه بحسابات ثابت الاتزان يمكن اجمالها وتوضيحها كمايلي :

لنفرض لدينا التفاعل العام التالي :

	aA	+	bB	$\rightleftharpoons$	cC
التراكيز الابتدائيه	α		β		0.0
التغير في التراكيز	$-aX$		$-bX$		$+c\,X$
التراكيز عند الاتزان	$\alpha - 3X$		$\beta - bX$		cX

الزيادة ← $+cX$

المتكون ← cX

المتبقي ← $\alpha - 3X$ ، $\beta - bX$

المستهلك ، المتفكك ، المتحلل ، المتفاعل ← $-aX$ ، $-bX$

سؤال (2 – 13) : للتفاعل المتزن : $A_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2A_{(g)}$ وجد انه عند وضع مول من A_2 في اناء التفاعل حجمه لتر واحد عند STP يصل التفاعل حالة الاتزان فوجد انه يتحلل 1 % من A_2 . ماقيمة K_C للتفاعل ، وما تركيز A الذي يكون في حالة اتزان مع 0.01 M من A_2 وعند الظروف نفسها ؟

الحل /

$$M = \frac{n}{V} \Rightarrow M = \frac{n}{1} \Rightarrow M = n$$

تركيز المتحلل من A_2 = النسبه المئويه للتحليل × تركيزه الابتدائي ⇐ $1 \times \frac{1}{100} = 0.01$ mol/L

	$A_{2\,(g)}$	$\rightleftharpoons$	$2A_{(g)}$
التراكيز الابتدائيه	1		0.0
التغير في التراكيز	$-X$		$+2X$
التراكيز عند الاتزان	$1 - X$		$2X$

$$[A_2] = 1 - X \Rightarrow [A_2] = 1 - 0.01 \Rightarrow [A_2] = 0.99 \ \text{mol/L}$$

$$[A] = 2X \Rightarrow [A] = 2 \times 0.01 \Rightarrow [A] = 0.02 \ \text{mol/L}$$

$$K_C = \frac{[A]^2}{[A_2]} \Rightarrow K_C = \frac{[0.02]^2}{[0.99]} \Rightarrow K_C = 4\times10^{-4}$$

$$K_C = \frac{[A]^2}{[A_2]} \Rightarrow 4\times10^{-4} = \frac{[A]^2}{[0.01]} \Rightarrow [A] = 0.002 \ \text{mol/L}$$

سؤال (2 – 12) : في التفاعل الافتراضي الغازي التالي : $2A + B \rightleftharpoons 3C$ وفي اناء حجمه لتر واحد وضع 3mol من B مع مولات مختلفه من A , C وعند وصول التفاعل الى حالة الاتزان وجد ان إناء التفاعل يحتوي على 6 mol من C وكذلك 6mol من A ، ماعدد مولات كل من C , A قبل بدء التفاعل ، علماً ان K_c للتفاعل = 1.5 ؟

الحل /

$$K_C = \frac{[C]^3}{[A]^2[B]} \Rightarrow 1.5 = \frac{[6]^3}{[6]^2[B]} \Rightarrow [B] = 4 \Rightarrow \text{(ازداد)} \Rightarrow\Rightarrow \text{(التفاعل عكسي)}$$

	$2A$	+	B	$\rightleftharpoons$	$3C$
التراكيز الابتدائيه	y		3		Z
التغير في التراكيز	$+2X$		$+X$		$-3X$
التراكيز عند الاتزان	$y + 2X$		$3 + X$		$Z - 3X$

6 mol ← $Z - 3X$ ، $y + 2X$

ملاحظه : اعتمدنا في تحديد اتجاه التفاعل على الزيادة الحاصلة في تركيز [B] .

$$[B] = 3 + X \quad ⇨ \quad 4 = 3 + X \quad ⇨ \quad X = 1$$

$$6 = Z - 3X \quad ⇨ \quad 6 = Z - 3 \times 1 \quad ⇨ \quad Z = 9\ mol \quad ⇨ \quad [C]$$

$$6 = y - 2X \quad ⇨ \quad 6 = y - 2 \times 1 \quad ⇨ \quad Y = 4\ mol \quad ⇨ \quad [A]$$

سؤال (2 – 15) : في التفاعل المتزن الغازي : $PCl_{5\,(g)} \rightleftharpoons PCl_{3\,(g)} + Cl_{2\,(g)}$ ، وجد ان ضغط PCl_3 الجزئي في الاناء المغلق ضعفا ضغط Cl_2 الجزئي وعند وصول التفاعل الى موضع الاتزان بدرجه حراره معينه وجد ان ضغط Cl_2 يساوي 1 atm ، فأذا علمت ان K_p للتفاعل يساوي 1/6 فما ضغطا غازي Cl_2 , PCl_3 في بداية التفاعل ؟

الحل /

	$PCl_{3\,(g)}$	+ $Cl_{2\,(g)}$	⇌ $PCl_{5\,(g)}$
الضغوط الابتدائيه	2y	y	0.0
التغير في الضغوط	− X	− X	+ X
الضغوط عند الاتزان	2y − X	y − X	X

$y - X$ → 1 atm

$$y - X = 1 \quad ⇨ \quad X = y - 1$$

ضغوط الاتزان:

$$P_{PCl_3} = 2y - X \quad ⇨ \quad 2y - (y - 1) \quad ⇨ \quad y + 1$$

$$P_{Cl_2} = 1$$

$$P_{PCl_5} = X \quad ⇨ \quad y - 1$$

$$K_p = \frac{P_{PCl_5}}{P_{Cl_2} \times P_{PCl_3}} \quad ⇨ \quad \frac{1}{6} = \frac{y - 1}{(y + 1) \times 1} \quad ⇨ \quad y = 1.4$$

الضغوط الابتدائيه ⇨ $P_{PCl_3} = 2y \quad ⇨ \quad 2 \times 1.4 \quad ⇨ \quad 2.8\ atm$

$P_{Cl_2} = y \quad ⇨ \quad 1.4\ atm$

سؤال (اثرائي) : للتفاعل الغازي الباعث للحراره : $H_{2\,(g)} + Br_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2HBr_{(g)}$ وفي اناء تفاعل حجمه لتر واحد وضعت مولات متساويه من H_2 و Br_2 وضعفها من HBr ، فوجد ان حرارة الاناء ارتفعت لحين استتباب حالة الاتزان ووجد ان الاناء يحتوي على 1 mol من HBr و 2 mol من Br_2 و 2 mol من H_2 ، احسب : تراكيز مكونات الخليط قبل التفاعل ، و ثابت الاتزان K_c ؟

الحل /

بما ان حرارة التفاعل ارتفعت بعد وضع المواد ، وبما أن التفاعل باعث للحرارة اذن التفاعل اتجه نحو الأمام

$$M = \frac{n}{V} \quad ⇨ \quad M = \frac{n}{1} \quad ⇨ \quad M = n$$

	$2HBr_{(g)}$	⇌ $H_{2\,(g)}$	+ $Br_{2\,(g)}$
التراكيز الابتدائيه	2y	y	y
التغير في التراكيز	−2X	+ X	+ X
التراكيز عند الاتزان	2y−2X	y +X	y+X
	1 mol	2 mol	2 mol

$2y-2X=1 \quad , \quad y+X=2$ ⇨ وبحل المعادلتين آنياً بالتعويض أو الحذف ⇨ $y=1.25$

$[H_2] = [Br_2] = y$ ⇨ $1.25 \quad mol/L$

$[HBr] = 2y$ ⇨ 2×1.25 ⇨ $2.5 \quad mol/L$

$$K_C = \frac{[H_2][Br_2]}{[HBr]^2} \Rightarrow K_C = \frac{2\times 2}{1^2} \Rightarrow K_C = 4$$

سؤال (إثرائي) : في وعاء حجمه لتر وضع مول واحد من غاز NO_2 بدرجة حراره معينه فوجد ان 40 % من الغاز قد تفكك عند وصوله الى حالة الاتزان احسب K_c للتفاعل الاتي : $2NO_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2NO_{(g)} + O_{2\,(g)}$ ؟

سؤال (17 – 2) : للتفاعل المتزن : $CO_{2\,(g)} + H_{2\,(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + H_2O_{(g)}$ وفي اناء حجمه لتر واحد تم خلط مولات متساويه من CO_2 و H_2 وبدرجة حراره $2000\ K$ وصل التفاعل الى حالة الاتزان فوجد ان عدد المولات الكليه لخليط الغازات عند الاتزان تساوي $3\ mol$ ، ماتراكيز خليط الاتزان علماً ان ثابت الاتزان K_c يساوي 4 ؟

الحل /

$M = \frac{n}{V}$ ⇨ $M = \frac{n}{1}$ ⇨ $M = n$

	$CO_{2\,(g)}$	$+\ H_{2\,(g)}$	$\rightleftharpoons CO_{(g)}$	$+\ H_2O_{(g)}$
التراكيز الابتدائيه	y	y	0.0	0.0
التغير في التراكيز	−X	−X	+X	+X
التراكيز عند الاتزان	y − X	y − X	X	X

$n_T = (y-X) + (y-X) + (X) + (X)$

$3 = (y-\cancel{X}) + (y-\cancel{X}) + (\cancel{X}) + (\cancel{X})$ ⇨ $y = 1.5$

$$K_C = \frac{[CO][H_2O]}{[H_2][CO_2]} \Rightarrow 4 = \frac{X^2}{(1.5-X)^2} \Rightarrow X = 1$$

$[CO] = [H_2O = X$ ⇨ $1 \quad mol$

$[H_2] = [CO_2] = y - X = 1.5 - 1$ ⇨ $0.5 \quad mol$

سؤال (18 – 2) : وضع $4\ g$ من غاز HF في وعاء مغلق حجمه $2L$ عند درجة حراره $27\ ℃$ وترك في الوعاء المغلق يتفكك حتى تم الاتزان الكيميائي حسب المعادله الاتيه : $2HF_{(g)} \rightleftharpoons H_{2\,(g)} + F_{2\,(g)}$ فأذا كان K_p للتفاعل يساوي 1.21 ، احسب الضغط الجزئي لغاز HF عند الاتزان علماً بأن الكتله الموليه للغاز تساوي $20\ g/mol$ ؟

الحل /

$n = \frac{m}{M}$ ⇨ $n = \frac{4}{20}$ ⇨ $n = 0.2\ mol$, $27\ ℃ \xrightarrow{+273} 300\ K$

$PV = nRT$ ⇨ $P \times 2 = 0.2 \times 0.082 \times 300$ ⇨ $P = 2.46\ atm$

	$2HF_{(g)}$	$\rightleftharpoons H_{2\,(g)}$	$+\ F_{2\,(g)}$
الضغوط الابتدائيه	2.46	0.0	0.0
التغير في الضغوط	−2X	+ X	+ X
الضغوط عند الاتزان	2.46 − 2X	X	X

$$K_p = \frac{P_{H_2} \times P_{F_2}}{(P_{HF})^2} \Rightarrow 1.21 = \frac{X^2}{(2.46 - 2X)^2} \Rightarrow X = 0.85 \text{ atm}$$

$$P_{HF} = 2.46 - 2X \Rightarrow P_{HF} = 2.46 - 2\times0.85 \Rightarrow P_{HF} = 0.76 \text{ atm}$$

سؤال (2 – 9) : عند تسخين غاز NOCl النقي الى درجة 240 °C في اناء مغلق حجمه لتر يتحلل حسب المعادله :

$2NOCl_{(g)} \rightleftharpoons 2NO_{(g)} + Cl_{2(g)}$ ، وعند وصول التفاعل الى حالة الاتزان وجد ان الضغط الكلي لمزيج الاتزان يساوي 1 atm والضغط الجزئي لغاز NOCl يساوي 0.64 atm احسب :

1– الضغوط الجزئيه لكل من غازي CL_2 , NO عند الاتزان   2– ثابت الاتزان K_P للتفاعل عند الحراره نفسها ؟

الحل /

	$2NOCl_{(g)}$	$\rightleftharpoons$ $2NO_{(g)}$	+ $Cl_{2(g)}$
التراكيز الابتدائيه	y	0.0	0.0
التغير في التراكيز	−2X	+2X	+ X
التراكيز عند الاتزان	y – 2X	2X	X

y – 2X → 0.64 atm

$$P_T = P_{NOCl} + P_{NO} + P_{Cl_2} \Rightarrow 1 = 0.64 + 2X + X \Rightarrow X = 0.12$$

$$P_{NO} = 2X \Rightarrow P_{NO} = 2\times0.12 \Rightarrow P_{NO} = 0.24 \text{ atm}$$

$$P_{Cl_2} = X \Rightarrow P_{Cl_2} = 0.12 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{(P_{NO})^2 \times P_{Cl_2}}{(P_{NOCl})^2} \Rightarrow K_p = \frac{(0.24)^2 \times 0.12}{(0.64)^2} \Rightarrow K_p = 16.9 \times 10^{-3}$$

سؤال (2 – 10) : التفاعل التالي يجري بدون عامل مساعد : $N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$ وعند وصول التفاعل الى حالة الاتزان وجد ان الضغوط الجزئيه : $P_{NO_2} = 1.56 \ atm$ و $P_{N_2O_4} = 0.377 \ atm$ عند درجة حراره 100 °C ، احسب :

1) K_p 2) ماذا يحدث للضغوط الجزئيه للغازات في خليط الاتزان بعد اضافة العامل المساعد ؟

الحل /

$$K_P = \frac{P^2_{NO_2}}{P_{N_2O_4}} \Rightarrow K_P = \frac{(1.56)^2}{0.366} \Rightarrow K_P = 6.46$$

عند اضافة العامل المساعد فان الضغوط الجزئية للغازات لا تتأثر .لأن العامل المساعد فقط يقلل من زمن وصول التفاعل الى حالة الاتزان.

سؤال (2 – 11) : التفاعل المتزن : $A_{(g)} \rightleftharpoons 2B_{(g)}$ كانت تراكيز الاتزان للمواد كما في التجارب من خلال الجدول الاتي احسب K_c للتفاعل بدرجات الحراره المختلفه ثم بين هل ان التفاعل ماص أم باعث للحراره :

درجة الحراره / °C	[B] mol/L	[A] mol/L	
200	0.8	0.01	1
300	0.7	0.1	2

الحل /

$$K_{C1} = \frac{[B]^2}{[A]} = \frac{[0.8\ ]^2}{[0.01\ ]} = 56.85 \quad ; \quad 200\ ℃ \xrightarrow{+273} 473\ K$$

$$K_{C2} = \frac{[B]^2}{[A]} = \frac{[0.7\ ]^2}{[0.1\ ]} = 3.41 \quad ; \quad 300\ ℃ \xrightarrow{+273} 573\ K$$

يمكن التكهن فيما اذا كان التفاعل باعث ام ماص للحراره بطريقتين :

1- نلاحظ من الجدول المذكور في السؤال أن تركيز المواد الناتجة يقل كلما ازدادت درجة الحرارة في حين يزداد تركيز المواد المتفاعلة اذن التفاعل انزاح بالاتجاه الخلفي بزيادة درجة الحرارة اي انزاح نحو الماص لذا فالتفاعل الامامي باعث للحرارة

2- نلاحظ ان قيمة ثابت الاتزان تقل كلما ارتفعت درجة الحراره بمعنى آخر تراكيز المواد الناتجة تقل في حين تزداد تراكيز المواد المتفاعله أي ان اتجاه التفاعل خلفي ، وبما ان القاعده تقول : (بارتفاع درجة الحراره يترجح التفاعل الماص) يمكن الاستنتاج ان التفاعل الخلفي ماص للحراره والتفاعل الامامي باعث للحراره .

سؤال (2 – 14) : للتفاعل المتزن : $NiO_{(s)} + CO_{(g)} \rightleftharpoons Ni_{(s)} + CO_{2(g)}$ بدرجة حراره 272 ℃ وصل التفاعل حالة الاتزان فوجد ان ضغط غاز CO في الفرن يساوي 304 Toor والضغط الكلي يساوي 1 atm ، ماثابت الاتزان K_P ؟

الحل /

$$P_{CO} \Rightarrow 304\ Toor \xrightarrow{\div 760} 0.4\ atm$$

$$P_T = P_{CO} + P_{CO_2} \Rightarrow 1 = 0.4 + P_{CO_2} \Rightarrow P_{CO_2} = 0.6\ atm$$

$$NiO_{(s)} + CO_{(g)} \rightleftharpoons Ni_{(s)} + CO_{2(g)}$$

$$K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \Rightarrow K_p = \frac{0.6}{0.4} \Rightarrow K_p = 1.5$$

سؤال (2 – 19) : اذا كانت درجة تفكك مول واحد من N_2O_4 الى NO_2 هي 20% عند درجة حراره 27 ℃ وضغط 1 atm وفي إناء حجمه لتر واحد ، احسب قيمة K_C للتفاعل ؟ (معلومه : درجة التفكك = الجزء على الكل × 100)

الحل /

$$M = \frac{n}{V} \Rightarrow M = \frac{n}{1} \Rightarrow M = n$$

	N_2O_4	$\rightleftharpoons$	$2NO_2$	
التراكيز الابتدائيه	1		0.0	
التغير في التراكيز	$-X$		$+2X$	$20\ \%\ of\ 1 \Rightarrow \frac{20}{100} \times 1 = 0.2$
التراكيز عند الاتزان	$1 - X$		$2X$	

$$[N_2O_4] = 1 - X \Rightarrow [N_2O_4] = 1 - 0.2 \Rightarrow [N_2O_4] = 0.8\ M$$

$$[NO_2] = 2X \Rightarrow [NO_2] = 2 \times 0.2 \Rightarrow [NO_2] = 0.4\ M$$

$$K_C = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} \Rightarrow K_C = \frac{[0.4]^2}{[0.8]} \Rightarrow K_C = 0.2$$

العلاقه بين الطاقه الحره ΔG وثابت الاتزان :

لنفترض ان لدينا التفاعل الاتي :

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^c[B]^b}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

وعند الاتزان ⇦ $0 = \Delta G^\circ + RT \ln K_{eq}$

⇨ $\Delta G^\circ = - RT \ln K_{eq}$ J/mol ; $R = 8.314$ J/K.mol

ملاحظات :

1- عند استعمال التراكيز تصبح K_{eq} ⇦ K_C ، وعند استعمال الضغوط تصبح K_{eq} ⇦ K_p .

2- يتضح لنا من العلاقه السابقه امكانية التحكم بتلقائيه التفاعل عن طريق التحكم بالتراكيز والضغوط للمواد المتفاعله أو الناتجه وكمايلي :

التلقائيه	قيمة ΔG°	قيمة $\ln K_{eq}$	قيمة K_{eq}
تلقائي	–	+	اكبر من 1
غير تلقائي	+	–	اقل من 1
حالة اتزان	0	0	1

3- (معلومه رياضيه) ln اي عدد اقل من الواحد هو قيمه سالبه ، و ln اي عدد اكبر من الواحد هو قيمه موجبه .

4- المقدار RT عند STP يساوي 2477.6

تمرين (2 – 6) : احسب ثابت الاتزان للتفاعل التالي عند درجة حراره 25 °C وضغط 1 atm :

$2H_2O_{(l)} \rightleftharpoons 2H_{2\,(g)} + O_{2\,(g)}$ اذا علمت ان الطاقه الحره القياسيه لتكوين الماء هي : $\Delta G_f^\circ\ H_2O_{(l)} = -237$ kJ/mol ، وبين هل يحدث التفاعل تلقائياً في 25 °C ؟

الحل /

$$\Delta G_r^\circ = \sum n \Delta G_f^\circ{}_{(products)} - \sum n \Delta G_f^\circ{}_{(reactants)}$$

$$\Delta G_r^\circ = [2 \times \Delta G_f^\circ (H_{2\,(g)}) + \Delta G_f^\circ (O_{2\,(g)})] - [2 \times \Delta G_f^\circ (H_2O_{(g)})]$$

$$\Delta G_r^\circ = [0 + 0] - [2 \times (-237)]$$

$$\Delta G_r^\circ = +474 \text{ kJ/mol} \xrightarrow{\times 1000} 474000 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_{eq} \Rightarrow 474000 = -(8.314 \times 298) \ln K_{eq} \Rightarrow \ln K_{eq} = -191.3$$

$$K_{eq} = 1.2 \times 10^{-83}$$

وهذه القيمة صغيرة جداً مما يعني ان ذلك التفاعل لايحدث تلقائياً .

اثرائي : وضح الفرق بين ΔG و ΔG° واكتب العلاقه بينهما ، متى تكون قيمة ΔG تساوي ΔG° اثبت ذلك حسابياً ؟

الحل /

ΔG هي مقدار التغيير بالطاقة الحرة مقاسة بظروف غير قياسية أما ΔG° هي مقدار التغيير بالطاقة الحرة مقاسة بظروف قياسية

والعلاقه بينهما :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

تكون قيمة ΔG مساويه الى ΔG° عندما تكون قيمة حاصل التفاعل تساوي 1 :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln 1 \quad ; \quad \ln 1 = 0$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta G = \Delta G^\circ$$

سؤال (2 – 22) : اذا علمت ان ثابت التأين الذاتي للماء عند درجة حراره $25\ ^\circ C$ وضغط 1atm تساوي 1×10^{-14} ، احسب قيمة ΔG° للتأين : $H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$ ؟

الحل /

$$25\ ^\circ C \xrightarrow{+273} 298\ K$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \Rightarrow \Delta G^\circ = -(8.314\times298) \ln 10^{-14} \Rightarrow \Delta G^\circ = 79881.75\ \ J/mol$$

قاعدة لو شاتليه Le Chatelier" s Principle :

علمنا سابقاً ان التفاعل الانعكاسي المتزن يتصف بان سرعة تفاعله الامامي تساوي سرعة تفاعله الخلفي كما ان تراكيز المواد الناتجة والمتفاعلة عند الاتزان تراكيز ثابتة ما لم يحدث تغير على الظروف التي يتم عندها التفاعل .فإذا حدث أي تغير في هذه الظروف فان تفاعلا كيميائيا يحدث وتعاد حالة الاتزان من جديد ولكن في موضع اتزان اخر.

ونعني بتغير موضع الاتزان لتفاعل كيميائي متزن : هو مدى انحراف أو انزياح الاتزان الكيميائي بأتجاه تكوين المواد الناتجة او المتفاعلة .

وقد اوجد العالم الفرنسي لوشاتليه قاعده بخصوص ذلك تنص على :

((اذا اثر مؤثر خارجي، مثل تغير التركيز او الحجم او الضغط او درجة الحرارة على تفاعل ما في حالة اتزان ، فان هذا التفاعل يتجه بالاتجاه الذي يقلل من تأثير ذلك المؤثر ليصل التفاعل الى حالة اتزان جديدة)) .

ويشبه هذا المبدأ قانون نيوتن في الانظمة الميكانيكية والذي ينص على أن(لكل فعل رد فعل مساو له بالقيمة ومعاكس له في الاتجاه)

① تأثير التغير في التركيز :

أ– عند اضافة تراكيز للمواد الناتجة في خليط متزن : يزداد تركيزها فيختل الاتزان وللتخلص من الزياده الحاصله يزاح الاتزان بالاتجاه الذي يقلل من الكميه الزائده ، اي ينزاح من اليمين الى اليسار (بالاتجاه الخلفي) لتصل المواد الى حالة اتزان جديده .

ب– عند اضافة تراكيز للمواد المتفاعله في خليط متزن : يزداد تركيزها فيختل الاتزان وللتخلص من الزياده الحاصله يزاح الاتزان بالاتجاه الذي يقلل من الكميه الزائده ، اي ينزاح من اليسار الى اليمين(بالاتجاه الامامي) لتصل المواد الى حالة اتزان جديده .

ج- عند سحب تراكيز من المواد الناتجه في خليط متزن : يقل تركيزها فيختل الاتزان ولسد النقص الحاصل يزاح الاتزان بالاتجاه الذي يعوض هذا النقص ، اي ينزاح من اليسار الى اليمين (بالاتجاه الامامي) لتصل المواد الى حالة اتزان جديده .

د- عند سحب تراكيز من المواد المتفاعله في خليط متزن : يقل تركيزها فيختل الاتزان ولسد النقص الحاصل يزاح الاتزان بالاتجاه الذي يعوض هذا النقص ، اي ينزاح من اليمين الى اليسار (بالاتجاه الخلفي) لتصل المواد الى حالة اتزان جديده .

الخلاصه : اضافة تراكيز معينه الى احد جهتي التفاعل (جهة المتفاعلات أو جهة النواتج) يرجح التفاعل نحو الجهه الاخرى ، وسحب تراكيز من احدى جهتي التفاعل يرجح التفاعل نحوها .

② تأثير الضغط أو حجم وعاء التفاعل :

أ) اذا كان النظام المتزن مصحوب بنقص في الحجم (أو عدد المولات) ⇦ حجوم أو مولات المواد الناتجه $<$ المواد المتفاعله :

$$2SO_2 \;+\; O_2 \;\rightleftharpoons\; 2SO_3$$

فأن زيادة الضغط (أو تقليل حجم الوعاء) سوف يؤدي الى اخلال في التوازن ويعمل على ازاحة النظام بالاتجاه الذي ينتج المزيد من المواد التي تنتج حجوماً اقل أي باتجاه النواتج (بالاتجاه الامامي) .

وأن نقصان الضغط (زيادة حجم الاناء) سوف يؤدي الى اخلال في التوازن ويعمل على ازاحة النظام بالاتجاه الذي ينتج المزيد من المواد التي تشغل حجماً اكبر أي باتجاه المتفاعلات (بالاتجاه الخلفي) .

ب) اذا كان النظام المتزن مصحوب بزياده في الحجم (أو عدد المولات) ⇦ حجوم أو مولات المواد الناتجه $>$ المواد المتفاعله :

$$2NO_2 \;\rightleftharpoons\; 2NO \;+\; O_2$$

فأن زيادة الضغط (أو تقليل حجم الوعاء) سوف يؤدي الى اخلال في التوازن ويعمل على ازاحة النظام بالاتجاه الذي ينتج المزيد من المواد التي تنتج حجوماً اقل أي باتجاه المتفاعلات (بالاتجاه الخلفي)

وأن نقصان الضغط (زيادة حجم الاناء) سوف يؤدي الى اخلال في التوازن ويعمل على ازاحة النظام بالاتجاه الذي ينتج المزيد من المواد التي تشغل حجماً اكبر أي باتجاه النواتج (بالاتجاه الامامي) :

ج) اذا كان النظام المتزن غير مصحوب بزياده في الحجم (أو عدد المولات) ⇦ حجوم أو مولات المواد الناتجه = المواد المتفاعله :

فأن تغير الضغط (أو تغير حجم الاناء) ليس له أي تأثير على النظام المتزن : $C \;+\; O_2 \;\rightleftharpoons\; CO_2$

الخلاصه : زيادة الضغط (أو صغر حجم الاناء) يرجح التفاعل نحو الحجوم الاقل ، ونقصان الضغط (أو زيادة حجم الاناء) يرجح التفاعل نحو الحجوم الاكبر .

③ تأثير درجة الحراره :

أ- على التفاعلات الماصه للحراره $(\Delta H = +)$: ⇦ $CaCO_3 \;+\; Energy \;\rightleftharpoons\; CaO \;+\; CO_2$

عند زيادة درجة الحرارة(تسخين النظام) فان الاتزان ينزاح نحو اليمين بالاتجاه الامامي (الماص للحراره) أي نحو النواتج لغرض التخلص من الزيادة الحاصلة في درجة الحرارة عن طريق امتصاص المتفاعلات جزء من الحرارة لتكوين النواتج وتحصل زيادة نهائية في تركيز النواتج ونقص نهائي في تركيز المتفاعلات فتزداد قيمة ثابت الاتزان .

أما عند خفض درجة الحرارة (تبريد النظام) فان الاتزان ينزاح نحواليسار بالاتجاه الخلفي (الباعث للحراره) أي نحو المتفاعلات لتعويض النقص الحاصل في درجة الحراره عن طريق انبعاث الحراره نتيجةً لتفاعل المواد الناتجه مع بعضها لتكوين المواد المتفاعله وتحصل زيادة نهائية في تركيز المتفاعلات ونقص نهائي في تركيز النواتج فتقل قيمة ثابت الاتزان .

ب- على التفاعلات الباعثه للحراره $(\Delta H = -)$: ⇦ $2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2 + Energy$

عند زيادة درجة الحرارة (تسخين النظام) فان الاتزان ينزاح نحو اليسار بالاتجاه الخلفي (الماص للحراره) أي نحو المتفاعلات لغرض التخلص من الزيادة الحاصلة في درجة الحرارة عن طريق امتصاص النواتج جزء من الحرارة لتكوين المتفاعلات وتحصل زيادة نهائية في تركيز المتفاعلات ونقص نهائي في تركيز النواتج فتقل قيمة ثابت الاتزان.

أما عند خفض درجة الحرارة (تبريد النظام) فان الاتزان ينزاح نحواليمين بالاتجاه الامامي (الباعث للحراره) أي نحو النواتج لتعويض النقص الحاصل في درجة الحراره عن طريق انبعاث الحراره نتيجةً لتفاعل المواد المتفاعله مع بعضها لتكوين المواد الناتجه وتحصل زيادة نهائية في تركيز النواتج ونقص نهائي في تركيز المتفاعلات فتزداد قيمة ثابت الاتزان .

الخلاصه : التسخين يرجح التفاعل الماص أو (بتعبير آخر) التفاعل الماص يترجح بالتسخين

والتبريد يرجح التفاعل الباعث أو (بتعبير آخر) التفاعل الباعث يترجح بالتبريد .

④ تأثير اضافة العامل المساعد :

عند إضافة العامل المساعد إلى تفاعل متزن فإن ذلك لايؤثر على تراكيز المواد في نظام التفاعل، لأن العامل المساعد يعمل فقط على خفض طاقة التنشيط، أي يؤثر فقط على السرعة التي يصل بها التفاعل إلى حالة الاتزان، حيث يزيد معدل سرعتي التفاعل الامامي والخلفي بنفس القدر فيتم الوصول الى حالة الاتزان بسرعة اكبر في حال عدم وجوده . لذا لا تؤثر اضافة العامل المساعد على موضع الاتزان وانما يسارع للوصول الى هذه الحالة .

تمرين (2 – 7) : ايثانوات الاثيل هي مذيب جيد على سبيل المثال لازالة طلاء الاظافر. يحضر من اضافة حامض الخليك كحول الايثانول : $CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH=COOC_2H_5 + H_2O$ اقترح بصفتك مهندس كيميائي لشركة كيميائية كيف بامكانك زيادة المنتوج من ايثانوات الاثيل بتغيير التراكيز ؟

الحل /

اثرائي : للتفاعل المتزن الاتي : $2BrF_{5\,(g)} \rightleftharpoons Br_{2\,(g)} + 5F_{2\,(g)}$ ، ΔH للتفاعل تساوي $858\ kJ$ عند درجة حراره $1000\ K$ و K_p للتفاعل تساوي 4×10^{-16} . بين هل قيمة K_p عند $1500\ K$ للتفاعل اكبر أم أقل من قيمتها عند $1000\ K$ للتفاعل نفسه ؟

الحل /

يتضح لنا من قيمة ΔH ان التفاعل (الامامي) ماص للحراره وعند رفع درجة الحراره على التفاعل فانه سوف يتجه نحو اليمين للتخلص من الفائض في درجة الحراره وبالتالي تزداد تراكز النواتج عند الاتزان وتقل تراكيز المتفاعلات وبالتالي سوف تزداد K_p لهذا التفاعل .

((لاتحزن لأنك فشلت مادمت تحاول الوقوف على قدميك مرة اخرى))

اثرائي : يصل مزيج الغازات C_2H_4 , H_2 , C_2H_6 الموضوعه في وعاء مغلق عند 25 °C الى حالة الاتزان كما في التفاعل الاتي : $C_2H_{4\,(g)} + H_{2\,(g)} \rightleftharpoons C_2H_{6\,(g)} + 137\ kJ/mol$ ، صف عدد من الاجراءات التي تؤدي الى رفع كمية C_2H_6 الناتجه من هذا التفاعل ؟

الحل /

للحصول على كميات أكبر من الايثان C_2H_6 يجب اتباع الخطوات الاتيه :

1- أن تمّ المحافظة على تركيز غازي C_2H_4 , H_2 عال دائماً أثناء التفاعل بشكل مستمر

2- سحب غاز C_2H_6 بمجرد تكونه وبشكل مستمر من خليط الاتزان

3- التحكم بدرجة الحرارة بحيث لاترتفع عن المعدل المطلوب ولكون التفاعل باعث للحرارة يجب التبريد المستمر للتفاعل

4- اضافة عامل مساعد للوصول الى حالة الاتزان بسرعة اكبر(هذه الحالة يجب ان تكون قبل أن يصل التفاعل الى حالة الاتزان)

5- زيادة الضغط على اناء التفاعل أو تقليل حجمه

سؤال (2 – 5) : للتفاعل المتزن الغازي الباعث للحراره : $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ كيف تتغير حالة الاتزان ولماذا ؟

1- عند زيادة الضغط المسلط على التفاعل المتزن .

2- رفع درجة حرارة اناء التفاعل .

3- سحب غاز N_2O_4 المتكون عند الاتزان .

الحل /

العامل	حالة الاتزان	السبب
زيادة الضغط المسلط	ينزاح باتجاه النواتج	لان حجوم المواد الناتجه اقل (بزيادة الضغط يتجه التفاعل نحو الحجوم الاقل)
رفع درجة حرارة اناء التفاعل	ينزاح باتجاه المتفاعلات	للتخلص من الزياده الحاصله في درجة الحراره (التسخين يرجح التفاعل الماص)
سحب غاز N_2O_4 المتكون	ينزاح باتجاه النواتج	لتعويض النقص الحاصل في تركيز N_2O_4 (سحب تركيز من جهه معينه يرجح التفاعل نحوها)

سؤال (2 – 6) : التفاعل الغازي المتزن الاتي : $PCl_{5\,(g)} \rightleftharpoons PCl_{3\,(g)} + Cl_{2\,(g)}$ تنثالبي التفاعل له يساوي 92.5 kJ/mol

ماتأثير كل من العوامل الاتيه على حالة الاتزان وثابت الاتزان :

1- خفض درجة الحراره 2- اضافة زياده من Cl_2 الى خليط الاتزان 3- سحب PCl_3 من خليط الاتزان

4- زيادة الضغط على خليط الاتزان 5- اضافة عامل مساعد ؟

((خير لك أن تسأل مرتين من أن تخطئ مرة واحدة))

الحل /

ت	العامل	حالة الاتزان	قيمة ثابت الاتزان
1	خفض درجة الحراره	ينزاح باتجاه المتفاعلات	تقل قيمته
2	اضافة زياده من Cl_2 الى خليط الاتزان	ينزاح باتجاه المتفاعلات	لايتأثر
3	سحب PCl_3 من خليط الاتزان	ينزاح باتجاه النواتج	لايتأثر
4	زيادة الضغط على خليط الاتزان	ينزاح باتجاه المتفاعلات	لايتأثر
5	إضافة عامل مساعد	لاتتأثر حالة الاتزان	لايتأثر

اثرائي : هل يؤدي دائماً رفع درجة حرارة اي تفاعل في حالة اتزان الى زيادة في تراكيز النواتج ؟ اذا كانت اجابتك بالنفي فما هي التفاعلات التي تؤدي أو لا تؤدي الى زيادة النواتج ؟ بين ذلك مع ذكر أمثلة.

الحل /

لا يؤدي رفع درجة حرارة اي تفاعل في حالة اتزان الى زيادة في تراكيز النواتج ومن امثلة ذلك :

1 – التفاعلات التي يؤدي رفع درجة الحرارة الى زيادة تراكيز النواتج هي التفاعلات (الماصه) التي قيمة انثالبي التفاعل لها موجبة حيث تستخدم المتفاعلات الحرارة الفائضة لغرض تكوين النواتج ، فيزداد تركيز المواد الناتجة .

2 – التفاعلات التي لا يؤدي رفع درجة الحرارة الى زيادة تراكيز النواتج هي التفاعلات (الباعثه) التي قيمة انثالبي التفاعل لها سالبة . حيث تستخدم النواتج الحرارة الفائضة لغرض تكوين المتفاعلات ، فيقل تركيز المواد الناتجة .

سؤال (2 – 7) : التفاعل المتزن الاتي : $2SO_{3\,(g)} \rightleftharpoons 2SO_{2\,(g)} + O_{2\,(g)}$ انثالبي التفاعل تساوي $-198.2\ kJ$ ، ماذا يحدث لتراكيز SO_2 , O_2 , SO_3 عند الاتزان بعد :

1- زيادة درجة حراره التفاعل .
2- تقليل الضغط المسلط على التفاعل .
3- زيادة تركيز SO_2 في خليط الاتزان
4- اضافة عامل مساعد

الحل /

	العامل	$[SO_2]$	$[O_2]$	$[SO_3]$
1	زيادة درجة حراره التفاعل	يزداد	يزداد	يقل
2	تقليل الضغط المسلط	يزداد	يزداد	يقل
3	زيادة تركيز SO_2	يقل	يقل	يزداد
4	اضافة عامل مساعد	لايتأثر	لايتأثر	لايتأثر

سؤال (2 – 8) : للتفاعل المتزن الباعث للحراره : $2PbS_{(s)} + 3O_{2(g)} \rightleftharpoons 2PbO_{(s)} + 2SO_{2(g)}$ وضح تأثير كل من العوامل الاتيه على حالة الاتزان وقيمة ثابت الاتزان : 1- خفض الضغط المسلط على التفاعل 2- تبريد إناء التفاعل ؟

الحل /

العامل	حالة الاتزان	قيمة ثابت الاتزان
خفض الضغط المسلط	يتجه التفاعل نحو الحجوم الاكبر (المتفاعلات)	لايتأثر
تبريد إناء التفاعل	يتجه التفاعل نحو النواتج	يزداد

اثرائي : التفاعل الاتي الماص للحراره يجري في اناء مغلق : $CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + CaO_{(s)}$ ماذا يحدث للتفاعل عند :

1- تقليل حجم الاناء 2- اضافة المزيد من CaO لخليط الاتزان 3- سحب جزء من $CaCO_3$ من خليط الاتزان

4- اضافة مزيد من CO_2 لخليط الاتزان 5- زيادة درجة الحراره ؟

الحل /

العامل	حالة الاتزان
تقليل حجم الاناء	ينزاح التفاعل باتجاه المولات الاقل في معادلة التفاعل لذا ينزاح بالاتجاه الخلفي.
اضافة المزيد من CaO	لايؤثر على حالة الاتزان لانه ماده صلبه
سحب جزء من $CaCO_3$	لايؤثر على حالة الاتزان لانه ماده صلبه
اضافة مزيد من CO_2	ينزاح التفاعل باتجاه المتفاعلات (اضافة تركيز الى جهه معينه يرجح التفاعل نحو الجهه الاخرى)
زيادة درجة الحراره	ينزاح التفاعل نحو النواتج للتخلص من الفائض في درجة الحراره

سؤال (2 – 20) : في اناء مغلق حجمه لتر واحد اجري التفاعل الاتي : $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$ عند 600 °C ، وكان ثابت سرعة التفاعل الامامي $K_f = 0.6$ وثابت سرعة التفاعل الخلفي $K_b = 0.01$ وان ثابت الاتزان للتفاعل بدرجة 872 K يساوي 59 ، بين كيف يتأثر عدد مولات HI عند الاتزان بما يلي من اجراءات :

أ- اضافة مزيد من H_2 ب- انخفاض درجة الحراره ج- ازاحة بعض من I_2 ؟

الحل /

أ- عند اضافة مزيد من H_2 سوف يزداد تركيزه وللتخلص من الزياده الحاصله سوف يتجه التفاعل نحو الامام وبالنتيجه تزداد مولات HI .

$$K_{eq} = \frac{K_f}{K_b} \quad ⇨ \quad K_{eq} = \frac{0.0256}{0.0136} \quad ⇨ \quad K_{eq} = 46$$

يمكننا ملاحظة ان قيمة ثابت الاتزان عند $490\ ^\circ C$ تساوي 46 وان قيمته عند $872\ ^\circ C$ تساوي 59 ، هذا يعني انه بأرتفاع درجة الحراره تزداد قيمته ، اي ان تراكيز النواتج تزداد وتراكيز المتفاعلات يقل وان اتجاه التفاعل امامي ، وبما ان التسخين يرجح التفاعل الماص لذلك فان التفاعل المذكور هو ماص للحراره .

ب– عند خفض درجة الحراره يترجح التفاعل الباعث (الخلفي) ، اي يتفكك جزء من HI وسوف يقل تركيزه .

ج– عند ازاحة بعض من I_2 سوف يقل تركيزه لذا سوف يتجه التفاعل لتعويض ذلك النقص أي بألاتجاه الخلفي ، وسيقل تركيز HI

اثرائي : للتفاعل : $2NO_{2\,(g)} \rightleftharpoons N_2O_{4\,(g)}$ ثابت الاتزان K_c له يساوي 6×10^{-3} عند درجة حراره 298 K ولكنه يساوي 1.5×10^{-2} عند درجة حراره $35\ ^\circ C$ هل تفكك رابع اوكسيد ثنائي النتروجين باعث أم ماص للحراره ؟

الحل /

نلاحظ ان قيمة ثابت الاتزان قد ازدادت بعد رفع درجة الحرارة وهذا يعني ان تراكيز المواد الناتجة قد ازداد وتراكيز المواد المتفاعله قد قلت اي أن التفاعل اتجه نحو الامام ، ونحن نعلم عند رفع درجة الحرارة يترجح التفاعل الماص ، فنستنتج ان الامامي ماص والخلفي باعث، لذا فإنَّ تفكك رابع اوكسيد ثنائي النتروجين هو تفاعل ماص للحرارة.

سؤال (2 – 21) : للتفاعل المتزن الاتي : $2SO_{2\,(g)} + O_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2SO_{3\,(g)}$ وجد ان خليط الاتزان بدرجة حراره $25\ ^\circ C$ يحتوي على $[SO_3] = 0.008\ mol/L$ و $[SO_2] = 0.02\ mol/L$ و $[O_2] = 0.01\ mol/L$ وعند تبريد التفاعل الى 10 $^\circ C$ وجد ان K_c للتفاعل يساوي 4 بين هل ان التفاعل باعث أم ماص للحراره ؟

الحل /

$$K_C = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2\,]} \Rightarrow \quad K_C = \frac{(0.008)^2}{(0.02\,)^2(0.01)} \Rightarrow \quad K_C = 16$$

نلاحظ انه بعد تبريد التفاعل ان قيمة ثابت الاتزان قد قلت وهذا يعني ان تراكيز المواد الناتجه قد قلت وتراكيز المواد المتفاعله قد ازدادت اي أن التفاعل اتجه نحو الخلف ، ونحن نعلم عند تبريد التفاعل يترجح التفاعل الباعث ، فنستنتج ان الامامي ماص والخلفي باعث، لذا فإنَّ التفاعل هو ماص للحرارة .

العوامل المؤثرة على قيمة ثابت الاتزان :

عند ثبوت درجة الحرارة فان التغير في (تراكيز أو ضغوط أو حجوم) المواد المتفاعلة او الناتجة في التفاعلات المتزنة يؤدي فقط الى تغيير في موضع الاتزان ولكن قيمة النسبة بين تراكيز النواتج والمتفاعلات عند الاتزان تبقى ثابتة أي ان هذه العوامل لا تغير من قيمة ثابت الاتزان .

اما تغير درجة الحراره يؤدي الى توجيه التفاعل بأتجاه معين للتخلص من الفائض في درجة الحراره أو تعويض النقص الحاصل فيها مما يؤدي الى تغير في تراكيز المتفاعلات أو النواتج وهذا من شأنه تغيير قيمة ثابت الاتزان .

وعليه : لا تتغير قيمة ثابت الاتزان الكيميائي الا بتغير درجة الحرارة فقط .

اهمية ثابت الاتزان (Kc , Kp) :

يمكن من خلال قيم ثوابت الاتزان معرفة نواتج التفاعل، فالقيم العالية لثوابت الاتزان تعني نسبة مئوية عالية من النواتج مقارنة بالمواد المتفاعلة ، فمثلاً يتفاعل النتروجين والاوكسجين اللذان يعتبران المكونان الاساسين للهواء الجوي فيكونا غاز أول اوكسيد النتروجين : $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$ فلماذا لا يقل تركيزهما في الهواء الجوي ؟ الجواب هو أن ثابت الاتزان للتفاعل يساوي 4×10^{-31} وهذا يعني ان هذه القيمة المنخفضة تدل على ان الاتزان ينزاح باتجاه المتفاعلات أي ان التفاعل يحدث بصعوبة شديدة لذا تبقى نسب الاوكسجين والنتروجين ثابت في الجو .

اثراء :

1- اذا كانت قيمة ثابت الاتزان كبيرة جداً (اكبربكثير من الواحد) دل ذلك على إن تركيز المواد الناتجة يكون كبيراً جداً(عند الاتزان) ، ويعني ذلك إن التفاعل يسير في اتجاه واحد تقريباً هو الاتجاه الامامي (باتجاه تكوين النواتج) ، وهذا مفيد اقتصادياً .

2- اذا كانت قيمة ثابت الاتزان صغيره جداً (اقل بكثير من الواحد) دل ذلك على إن تركيز المواد الناتجة يكون صغيرا جداً(عند الاتزان) ، ويعني ذلك إن التفاعل يسير في اتجاه واحد تقريباً هو الاتجاه الخلفي (باتجاه المتفاعلات) ، وهذا غير مفيد اقتصادياً .

3- اذا كانت قيمة ثابت الاتزان تساوي أو تقارب الواحد دل ذلك على إن تركيز المواد الناتجة يكاد يكون مساوي تقريباً لتركيز المواد الناتجة وان التفاعل يسير بكلا الاتجاهين بنفس السرعه (حالة الاتزان).

4 – عندما يذكر في السؤال ....في التفاعل المتزن الباعث أو الماص للحراره فأن التفاعل المقصود هو الامامي وليس الخلفي

اثرائي :من قيم ثوابت الاتزان Kc لكل من التفاعلات الاتيه تنبأ بحالة الاتزان لها :

1- $2H_2O_{(g)} \rightleftharpoons 2H_{2(g)} + O_{2(g)}$ $\qquad K_C = 1.1\times10^{-81}$

2- $2CO_{(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons 2COCl_{2(g)}$ $\qquad K_C = 0.99$

3- $H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons 2HCl_{(g)}$ $\qquad K_C = 4.4\times10^{32}$

الحل /

1- قيمة ثابت الاتزان صغيرة جداً اي أن كمية النواتج قليلة جداً لدرجة يمكن اعتبار هذا التفاعل لايحدث من الناحية العملية .

2- قيمة ثابت الاتزان قريبة للعدد واحد وهذا يعني ان تراكيز المواد الناتجة والمواد المتفاعلة عند حالة الاتزان تكاد تكون متقاربة .

3- قيمة ثابت الاتزان كبيرة جداً أي أن كمية النواتج كبيرة جداً ، وأن التفاعل قد اقترب من التمام لذا من الناحية العملية نستطيع القول ان هذا التفاعل يكاد يكون تاماً .

اهمية قاعدة لو - شاتليه صناعياً :

تكمن اهمية قاعدة لوشاتلية صناعياً من خلال اعتماد المبدأ الذي تنص علية القاعدة في التحكم والسيطرة على توجيه التفاعل بالاتجاه الامامي أي نحو انتاج اكبر قدر ممكن من المواد الناتجة عن طريق التحكم بمتغيرات التفاعل مثل : التركيز والضغط ودرجة الحرارة والعامل المساعد ، فمثلا عملية انتاج حامض الكبريتيك تتضمن اربع خطوات :

1 - $S + O_2 \rightarrow SO_2$

2 - $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ $\qquad \Delta H = -197\ kj/mol$

3 - $SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow H_2S_2O_7$

4 - $H_2S_2O_7 + H_2O \rightarrow 2H_2SO_4$

يمكن التحكم بالتفاعل وزيادة الانتاج من خلال الخطوة الثانية فقط (لانه تفاعل انعكاسي) من خلال مايلي :

1 – ادخال كميات كبيرة من الهواء (الاوكسجين)

2 – ازاحة SO_3 المتكون

3 – تبريد التفاعل (لانه تفاعل باعث كما مشار اليه)

4 – زيادة الضغط

تمرين (2 – 8) : للتفاعل المتزن الاتي :

$$3O_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2O_{3\,(g)} \qquad \Delta H = -428\ kJ/mol$$

ماتأثير كل من العوامل الاتيه على حالة الاتزان وثابت الاتزان :

1– زيادة الضغط على التفاعل وذلك بإنقاص حجم الإناء.

2– زيادة الضغط بإضافة مزيد من O_2 إلى النظام.

3– خفض درجة الحرارة.

4– إضافة عامل مساعد.

الحل /

ت	العامل	حالة الاتزان	قيمة ثابت الاتزان
1	زيادة الضغط	ينزاح باتجاه النواتج	لايتأثر
2	إضافة مزيد من O_2	ينزاح باتجاه النواتج	لايتأثر
3	خفض درجة الحرارة	ينزاح باتجاه المتفاعلات	تقل قيمته
4	إضافة عامل مساعد	لاتتأثر حالة الاتزان	لايتأثر

سؤال (2 – 16) : صف اربع إجراءات تؤدي لرفع المنتوج للتفاعل الغازي المتزن الباعث للحراره :

$$N_{2\,(g)} + 3H_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3\,(g)}$$ ؟

الحل /

1– اضافة المزيد من المتفاعلات 2– سحب كميه من الناتج باستمرار 3– زيادة الضغط 4– تبريد التفاعل بأستمرار

سؤال (2 – 1) : إملأ الفراغات في الجمل الاتيه بما يناسبها :

1– في التفاعل المتزن الاتي : $N_{2\,(g)} + 3H_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3\,(g)} + 92\ kj$ فأن خفض درجة الحراره يؤدي الى زيادة تراكيز المواد ....

2– اذا كانت قيمة ثابت الاتزان K_c لنظام متزن عند $500\ °C$ تساوي 2×10^{-15} وقيمته عند $200\ °C$ تساوي 4×10^{-12} فأن ذلك يدل على ان التفاعل .... للحراره .

3– في التفاعل المتزن الاتي : $CO_{(g)} + 2H_{2\,(g)} \rightleftharpoons CH_3OH_{(g)} + 171\ kJ$ عندما يضاف الهيدروجين الى هذا النظام المتزن فإن حرارة التفاعل ....

4– في التفاعلات الانعكاسية الباعثة للحرارة يزاح موضع الاتزان نحو تكوين المواد المتفاعلة في التفاعل عند .... درجة الحرارة

5- في التفاعل المتزن : $2CO_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + C_{(s)}$ فإن .... الضغط يزيد من استهلاك غاز CO_2

6- في التفاعل المتزن : $2NO_{(g)} \rightleftharpoons N_{2(g)} + O_{2(g)} + 180\ kJ$ فإن رفع درجة الحرارة لإناء التفاعل يعمل على .... قيمة K_c للتفاعل .

7- التغيير ب .... لايؤثر على حالة الاتزان للتفاعل المتزن الأتي: $N_{2(g)} + O_{2(g)} + 180\ kJ \rightleftharpoons 2NO_{(g)}$

8- للتفاعل المتزن : $Energy + 2HCl_{(g)} \rightleftharpoons Cl_{2(g)} + H_{2(g)}$ يمكن زيادة تركيز HCl الناتج عند .... الحراره للتفاعل

9- في التفاعل المتزن: $2NO_{2(g)} \rightleftharpoons N_2O_{4(g)}$ وبدرجة حرارة معينة اذا كانت قيمة K_p للتفاعل =3 والضغط الجزئي لغاز NO_2 يساوي 3 فأن الضغط الجزئي لغاز N_2O_4 يساوي ....

10- في التفاعل المتزن الاتي : $4NH_{3(g)} + 3O_2 \rightleftharpoons 2N_{2(g)} + 6H_2O_{(l)}$ بدرجة حرارة معينة وجد K_c للتفاعل $= 1\times10^{28}$ ، فهذا يدل على أن موضع الاتزان يقع في اتجاه تكوين ....

11- عند زيادة الضغط الكلي على حالة اتزان لتفاعل فيه عدد المولات للغازات المتكونة اصغر من عدد مولات الغازات الناتجة فإن موضع الاتزان ينحرف باتجاه ....

12- العلاقة بين ثابت الاتزان K_c وتراكيز النواتج علاقة ....

13- تفاعل متزن ثابت اتزانه $K_c = 4$ فعند سحب النواتج من خليط الاتزان فأن ثابت الاتزان ....

14- يترجح التفاعل................. لتفاعل متزن ماص للحرارة عند تبريد اناء التفاعل.

15- في التفاعلات الماصة للحرارة والتي هي في حالة اتزان ديناميكي تزداد تراكيز المواد الناتجة عند .... درجة الحرارة.

الحل /

1- الناتجه	2- باعث	3- ترتفع	4- رفع (زياده)	5- خفض (تقليل)
6- خفض	7- الضغط	8- خفض (تقليل)	9- 3 atm	10- المواد الناتجه
11- المتفاعلات	12- طرديه	13- لايتأثر	14- الخلفي	15- زياده

سؤال (2 – 2) : اختر الجواب الصحيح :

1- التفاعل المتزن : $CaO_{(s)} + CO_{2(s)} \rightleftharpoons CaCO_{3(s)}$ يتم في وعاء مغلق فأن كمية $CaCO_3$ تزداد عندما :

أ- تزال كمية من غاز CO_2 من التفاعل عند الاتزان ب- يزداد الضغط الكلي ج- تضاف كميه من CaO الى خليط الاتزان د- كل الاجابات السابقة خاطئه

2- التفاعل المتزن : $2IF_{(g)} \rightleftharpoons I_{2(g)} + F_{2(g)}$ ثابت الاتزان K_c يساوي 1×10^6 بدرجة حراره 200 K فأذا كان الضغط الجزئي عند الاتزان 0.2 atm لغاز IF و 4×10^{-3} atm لغاز F_2 فأن الضغط الجزئي لغاز I_2 يساوي :

أ- 4×10^{-3} ب- 4×10^{-3} ج- 4×10^{-3} د- كل الاجابات السابقه خاطئه

4- اذا كانت قيمة K_c للتفاعل : $LiI_{(g)} \rightleftharpoons Li_{(g)} + \frac{1}{2} I_2$ عند 300 K تساوي 640.3 فأن قيمة K_c للتفاعل : $2LiI_{(g)} \rightleftharpoons 2Li_{(g)} + I_{2(g)}$ عند درجة الحراره نفسها تساوي :

أ- 25.3 ب- 41×10^4 ج- 15.6×10^5 د- كل الاجابات السابقه خاطئه

اثرائي- عند مزج محلول K_2CrO_4 مع محلول HCl فأنه يصل الى حالة الاتزان حسب المعادله الايونيه التاليه :

$2CrO_4^{-2}{}_{(aq)} + 2H^+{}_{(aq)} \rightleftharpoons Cr_2O_7^{-2}{}_{(aq)} + H_2O_{(l)}$ فأذا اردنا ان نجعل $Cr_2O_7^{-2}$ هو السائد في الاناء فأننا نقوم بالآتي :

أ- نضيف المزيد من الماء ب- نضيف المزيد من HCl ج- نضيف المزيد من $K_2Cr_2O_7$ د- كل الاجابات السابقه خاطئه

اثرائي- عند اضافة محلول NaOH الى المزيج في السؤال السابق فأننا نتوقع ان يحدث :

أ- زياده بتركيز $Cr_2O_7^{-2}$ ب- زياده بتركيز H_2O ج- نقص بتركيز $Cr_2O_7^{-2}$ د- كل الاجابات السابقه خاطئه

سؤال (2 – 3) : علل مايأتي :

1- في التفاعل الافتراضي المتزن : $A_{(g)} \rightleftharpoons B_{(g)} + Energy$ لاتتغير حرارة إناء التفاعل عند زيادة الضغط الكلي ؟

ج / عند زيادة الضغط يتجه التفاعل المتزن الى المولات الاقل ولأن في هذا التفاعل عدد مولات النواتج والمتفاعلات متساوي لذا لن يتأثر موضع الاتزان بزيادة الضغط .لن تتغير حرارة التفاعل حيث ان كمية الحرارة المفقودة تساوي كمية الحرارة المكتسبة .

2- قيمة ثابت الاتزان للتفاعلات غير الانعكاسية تكون كبيرة جداً ؟

ج / ثابت الاتزان يمثل النسبة بين تراكيز المواد الناتجة و تراكيز المواد المتفاعلة عند الاتزان مرفوعة الى اس يمثل عدد مولاتها ولأن التفاعلات غير الإنعكاسية يكون احد تراكيزها او جميعها للمواد المتفاعلة =صفر لأنها تستهلك تماماً لذا فالكمية الناتجة تكون كبيرة جداً لذا تكون قيمة ثابت الاتزان كبيرة جداً .

3- يُعَدُّ التفاعل باعثاً للحرارة اذا أنخفضت قيمة K_c للتفاعل عند زيادة درجة الحراره ؟

ج / انخفاض قيمة K_c تعني أنخفاض تركيز النواتج وزيادة تركيز المواد المتفاعلة وهذا يعني أن التفاعل اتجه نحو الخلف ، لذا نستنج ان التفاعل الخلفي ماص للحرارة والامامي باعث للحرارة ، لذا يُعدّ التفاعل باعثاً للحرارة .

4- قيمة K_c تزداد عند رفع درجة حرارة التفاعل في حالة التفاعلات الماصة للحرارة ؟

ج / عند رفع درجة الحرارة فالتفاعل يتجه نحو الماص للتقليل من الفائض بدرجة الحرارة ، أي سيتجه التفاعل نحو الامام ، لذا تزداد النواتج ، ولأن K_c قيمته تتناسب طردياً مع تراكيز النواتج لذا تزداد قيمة K_c .

5- تتوقف بعض التفاعلات تماماً بينما تظهر تفاعلات اخرى وكأنها متوقفة ؟

ج / التفاعلات التي تتوقف هي تفاعلات تامة ، لانه يحدث استهلاك تام لاحد او المواد المتفاعلة جميعها ، اما التي تظهر وكأنها متوقفة فهي تفاعلات مستمرة باتجاهين وصلت الى حالة الاتزان واصبحت التراكيز ثابته .

(العلم خير من المال ، لأن المال تحرسه والعلم يحرسك)

الفصل الثالث : الاتزان الايوني

تحدث التفاعلات الكيميائية في الغالب في المحاليل ولذلك تعتبر المحاليل مهمة جدا في الكيمياء . ويستعمل الماء و المذيبات العضوية بشكل واسع لتحضير المحاليل ، ويعرف المحلول على انه : مزيج متجانس يتكون من المذيب (الكميه الاكبر) والمذاب (الكميه الاقل) الذي قد يتكون من ماده واحده أو اكثر . وسوف نتناول في هذا الفصل المحاليل المائيه فقط (التي يكون فيها المذيب هو الماء) .

المواد الالكتروليتية و المواد غير الالكتروليتية :

تقسم المواد الى صنفين رئيسيين بحسب قابلية محاليها المائية على نقل التيار الكهربائي :

المواد الالكتروليتيه : هي المواد التي يكون لمحاليلها المائيه القدره على التوصيل الكهربائي مثل : KNO_3 , HCl , NaCl

المواد الغير الكتروليتيه : هي المواد التي لايكون لمحاليلها المائيه القدره على التوصيل الكهربائي مثل : السكر والكحول .

الالكتروليتات :

هي المحاليل التي تتكون من ذوبان المركبات الايونيه والتساهميه المستقطبه في الماء حيث تنتج ايونات موجبه وأيونات سالبه ، ويمكن ان تكون املاح أو حوامض أو قواعد وتتميز بمايلي :

1- لها القابليه على التوصيل الكهربائي .

2- تكون محصلة الشحنة الكهربائية لأيوناتها مساوية للصفر، أي ان محاليها تكون متعادلة كهربائيا .

3- عند ذوبانها في مذيب مستقطب كالماء، فان محلولها سوف يتضمن ايونات موجبه وسالبه .

4- تعتمد قابليتها للتوصيل الكهربائي على طبيعة الايونات المكونة له وعلى تركيز الايونات فيه اضافة الى درجة حرارة المحلول.

يمكن تصنيف الالكتروليتات حسب قابليتها لنقل التيار الكهربائي الى صنفين هما :

الالكتروليتات القويه :

هي المواد التي ينتج عن ذوبانها في الماء محاليل عالية التوصيل للكهربائية، وذلك بسبب تفككها التام في محاليها المائية الى ايونات مثل : NH_4Cl , NaOH , NaCl , H_2SO_4 , HCl وهي تشمل الحوامض القويه والقواعد القويه ومعظم الاملاح الذائبه في الماء .

$$HCl \rightarrow H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

$$NaOH \rightarrow Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

ملاحظه : يدل السهم المنفرد بأتجاه واحد (→) على ان التفاعل تام وغير انعكاسي .

ويمكن حساب تركيز الايون الموجب أو السالب الناتج من تفكك الالكتروليت القوي بطريقتين :

1- مباشرةً حسب المعادله التاليه : تركيز الايون = تركيز الالكتروليت الابتدائي × عدد مولات ذلك الايون (حسب معادلة التفكك الموزونه)

2- استعمال طريقة الجدول (كما مر بنا في الفصل الثاني)

تمرين (3 – 1) : احسب تراكيز الاصناف الايونيه في محاليل المركبات التاليه وحسب التراكيز المشار اليها :

أ – HBr (0.25 M) ب – KOH (0.055 M) ج- $CaCl_2$ (0.155 M) ؟

(أ) $HBr \rightarrow H^+ + Br^-$

	HBr	H^+	Br^-
التركيز الابتدائي	0.25	0	0
التغير في التراكيز	−0.25	+0.25	+0.25
التراكيز النهائيه	0	0.25 M	0.25 M

(ب) $KOH \rightarrow K^+ + OH^-$

	KOH	K^+	OH^-
التركيز الابتدائي	0.055	0	0
التغير في التراكيز	−0.055	+0.055	+0.055
التراكيز النهائيه	0	0.055 M	0.055 M

(ج) $CaCl_2 \rightarrow Ca^{+2} + 2Cl^-$

	$CaCl_2$	Ca^{+2}	$2Cl^-$
التركيز الابتدائي	0.155	0	0
التغير في التراكيز	−0.155	+0.155	+0.155
التراكيز النهائيه	0	0.155 M	0.155 M

ملاحظه : في هذا الفصل سوف نهمل الصف الثاني من الجدول (التغير في التراكيز) إختصاراً .

سؤال* (3 – 18) : ماتركيز محلول كلوريد الصوديوم الناتج من :

أ – مزج 10mL من محلول 0.15 M من كلوريد الصوديوم مع 10mL من الماء المقطر ؟

ب – مزج 20mL من محلول 0.15 M من كلوريد الصوديوم مع 10mL من محلول 0.3 M كلوريد الصوديوم ؟

الحل /

(أ) $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow 0.15 \times 10 = M_2 \times 20 \Rightarrow M_2 = 0.075\ M$

(ب) $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow 0.15 \times 20 = M_2 \times 30 \Rightarrow M_2 = 0.1\ M$

$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow 0.3 \times 10 = M_2 \times 30 \Rightarrow M_2 = 0.1\ M$

التركيز النهائي $\Rightarrow 0.1 + 0.1 = 0.2$ M

الحوامض والقواعد والاملاح (الالكتروليتات) الشائعه : (حفظ)

الحوامض		القواعد		الاملاح	
القويه	الضعيفه	القويه	الضعيفه	تامة التأين	شحيحة الذوبان
HCl	HF	NaOH	NH_3	NaCl	AgCl
HNO_3	HCN	KOH	CH_3NH_2	KNO_3	$Mg(OH)_2$
$HClO_4$	H_2CO_3	$Ca(OH)_2$	$C_6H_5NH_2$	K_2SO_4	Ag_2S
H_2SO_4	HCOOH	$Ba(OH)_2$	C_5H_5N	NH_4Cl	Hg_2Cl_2
HI	CH_3COOH	$Al(OH)_3$		KCN	$HgCl_2$
H_2CrO_4	H_3PO_4	LiOH		$NaNO_2$	CaF_2
$HMnO_4$	HNO_2	RbOH		$Mg(NO_3)_2$	$Pb_3(PO_4)_2$
HBr	C_6H_5OH			$AgNO_3$	$PbSO_4$
	C_6H_5OH			BaCl2	$BaSO_4$
	$H_2C_2O_4$			KI	Zn(OH)2
				NaF	MgF2
				$K_2Cr_2O_7$	$MgCO_3$
					Ag_2CrO_4
					$Ca_3(PO_4)_2$

الالكتروليتات الضعيفه :

هي المواد التي ينتج عند ذوبانها في الماء محاليل ضعيفة التوصيل للكهرباء لكونها تتأين بشكل جزئي (محدود) مثل : NH_3 , CH_3COOH , AgCl وهي تشمل الحوامض الضعيفه والقواعد الضعيفه والاملاح شحيحة الذوبان في الماء :

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^+$$

ينتج عن الذوبان محلول يحتوي على ثلاثة اصناف : أيونات موجبه وايونات سالبه وجزيئات غير متأينه ، ويدل السهم المزدوج بأتجاهين ($\rightleftharpoons$) على ان التفاعل غير تام (انعكاسي) ، يمكن أن يصل فيها نظام التفاعل الى حالة اتزان بين الايونات يمين المعادلة والجزيئات التي في يسار المعادلة وتكون فيه سرعة تفكك الجزيئات (سرعة التفاعل الامامي) مساوية لسرعة اتحاد الايونات لتكوين الجزيئات (سرعة التفاعل الخلفي) ويوصف بانه اتزان أيوني و هو حالة اتزان حركي بين الايونات يمين المعادلة والمواد في يسارها يكون فيها سرعة التفاعل الامامي تساوي سرعة التفاعل الخلفي وتكون فيها جميع مكونات المحلول في تفاعل مستمر مع بقاء تراكيزها ثابتة بثبوت درجة الحرارة .

ويمكن أن يعبر عنه بدلالة **ثابت الاتزان K_c** والذي يعرف على انه :

((حاصل ضرب التراكيز المولارية عند حالة الاتزان لنواتج التفاعل مقسومة على حاصل ضرب التراكيز المولارية عند حالة الاتزان للمكونات المتفاعلة كلٌ منها مرفوع الى أس مساو الى عدد مولات المكون الممثلة في المعادلة الكيميائية الموزونة)) :

يعبر عن ثابت الاتزان للامونيا $$K_C = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

ويعبر عن ثابت الاتزان لحامض الخليك $$K_C = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

ملاحظه :

1- تمثل الاقواس [ ] التراكيز المولارية للاصناف المكونة للمحلول عند حالة الاتزان ، وتكون القيمة العددية لثابت الاتزان Kc ثابته عند ثبوت درجة الحرارة .

2- لايذكر تركيز الماء في معادلة حساب ثابت الاتزان للامونيا لأن تركيزه كبير جداً مقارنةً مع تركيز بقية الاصناف لذا يبقى تركيزه ثابت تقريباً .

تفكك الالكتروليتات الضعيفه :

يعرف الحامض حسب مفهوم برونشتد – لوري على انه :

المادة التي لها القابليه على فقدان بروتون لتكوين قاعدة قرينه : ((قاعده قرينه + بروتون ⇌ حامض))، وقد يكون الحامض جزيئة متعادله أو ايون موجب أو ايون سالب مثل : HSO_4^- , NH_4^+ , CH_3COOH , HCl .

وتعرف القاعده حسب مفهوم برونشتد – لوري على انها :

المادة التي لها القابليه على اكتساب ذلك البروتون وتكوين حامض قرين : ((حامض قرين ⇌ بروتون + قاعده)) ، وقد تكون القاعده جزيئه متعادله أو أيون موجب أو أيون سالب مثل : OH^- , CH_3COO^- , NH_3 , CN^- .

ملاحظات :

1- تعتمد قوة الحامض على مدى قدرته على فقدان البروتون وتعتمد قوة القاعده على مدى قدرتها على اكتساب البروتون وعلى الوسط الذى يحتوي هذه الاصناف .

2- لكل حامض برونشتد قاعدة قرينه تعاكسه بالقوه ، ولكل قاعدة برونشتد حامض قرين يعاكسها بالقوه .

3- القاعده القرينه هي الماده الناتجه من حامض برونشتد بعد فقدانه بروتون .

4- الحامض القرين هو الماده الناتجه من قاعدة برونشتد بعد اكتسابها البروتون .

$$\underset{\text{حامض قوي}}{HCl} + \underset{\text{قاعدة ضعيفه}}{NH_3} \rightleftharpoons \underset{\text{حامض قرين قوي}}{NH_4^+} + \underset{\text{قاعدة قرينه}}{Cl^-}$$

الحوامض الضعيفة :

تُعَدُّ الحوامض الضعيفة الكتروليتات ضعيفة لاتتأين كلياً في الوسط المائي لذلك فان عملية تفككها تخضع الى حالة اتزان بين الجزيئات غير المتفككة والايونات الناتجة من عملية التفكك والتي يمكن التعبير عنها بوساطة ثابت الاتزان K_a $(a \rightarrow \text{Acid})$:

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \quad \Rightarrow \quad K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

ملاحظات :

1- تنطبق المعادله اعلاه على الحوامض الضعيفه دون الحوامض القويه التي تتفكك كلياً .

2- كلما ازدادت قيمة K_a ازداد مقدار التفكك وبالتالي ازدادت قوة الحامض النسبيه ، لذلك يمكن اعتباره مقياس لقوة الحامض النسبيه

كيفية حل المسائل المتعلقه بالموضوع :

1- تكتب معادلة تفكك الحامض الضعيف وبشكل موزون كيميائياً

2- ينظم جدول (كما ورد في الفصل الثاني) يتضمن الصفوف (التراكيز الابتدائيه ، تراكيز الاتزان)

3- اذا كانت قيمة $K_a \leq 10^{-5}$ أو النسبه المئويه للتفكك $\leq$ 5٪ ، نستعمل طريق التقريب في حل المعادله (اهمال X المطروحه من التركيز الاصلي للحامض الضعيف) .

4- اذا كانت قيمة $K_a > 10^{-5}$ أو النسبه المئويه للتفكك $>$ 5 ٪ ، نستعمل طريق الدستور في حل المعادله : وتتلخص طريقة الدستور بمايلي :

اذا كانت لدينا المعادلة الرياضية التاليه : $aX^2 + bX + C = 0$ ⇦ $x = \frac{-b \pm \sqrt{(b^2 - 4ac}}{2a}$

وحل المعادلة يعطي قيمتين ل x احداهما موجبه (تؤخذ) ، وسالبه (تهمل) .

عزيزي الطالب : ارجو منك التركيز على طريقة التقريب حصراً ، ولقد أشير الى استخدام الدستور لاطلاع الطلبة على وجود مثل هذا النوع من الاسئلة ولا وجوب للتركيز على هذا الاستخدام في هذه المرحلة .

5- عند تخفيف الحامض فأن درجة تفككه سوف تزداد (وهذا متوقع حسب قاعدة لو شاتليه ، حيث تؤدي عملية التخفيف الى ازاحة موقع الاتزان الى موضع جديد لأزالة تأثير عملية التخفيف وذلك بأن يزداد تفكك الحامض) ، ولأيجاد تركيز الحامض بعد التخفيف :

تركيز الحامض بعد التخفيف = $\frac{\text{تركيز الحامض قبل التخفيف}}{\text{عدد مرات التخفيف}}$

اثرائي :احسب تركيز ايون الهيدروجين في المحلول المائي لحامض الهيدروسيانيك $(K_a = 4.9 \times 10^{-10})$ تركيزه 0.2 M ؟

الحل /

	$HCN_{(aq)}$ ⇌	$H^+_{(aq)}$ +	$CN^-_{(aq)}$
التراكيز الابتدائية	0.2	0.0	0.0
التراكيز عند الاتزان	0.2 – X	X	X

نلاحظ ان $K_a > 10^{-5}$ لذلك سوف نستعمل طريقة التقريب :

$$K_a = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} \Rightarrow 4.9 \times 10^{-10} = \frac{(X)(X)}{(0.2-X)} \Rightarrow X = 0.99 \times 10^{-5}\ M = [H^+]$$

تهمل

اثرائي : احسب تركيز أيون الهيدروجين المائي في المحلول المائي للفينول C_6H_5OH ، $(K_a = 1.3 \times 10^{-10})$ الذي تركيزه : أ- 0.2 M ب- بعد تخفيفه لمئة مره ؟

الحل / أ)

$$C_6H_5OH_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + C_6H_5O^-_{(aq)}$$

التراكيز الابتدائية	0.2	0.0	0.0
التراكيز عند الاتزان	0.2 – X	X	X

نلاحظ ان $K_a < 10^{-5}$ لذلك سوف نستعمل طريقة التقريب :

$$K_a = \frac{[H^+][C_6H_5O^-]}{[C_6H_5OH]} \Rightarrow 1.3 \times 10^{-10} = \frac{(X)(X)}{(0.2-X)} \Rightarrow X = 0.51 \times 10^{-5}\ M = [H^+]$$

تهمل

ب) تركيز الحامض بعد التخفيف = $\frac{\text{تركيز الحامض قبل التخفيف}}{\text{عدد مرات التخفيف}}$ ⇐ $= \frac{0.2}{100}$ ⇐ $0.002\ M$

$$C_6H_5OH_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + C_6H_5O^-_{(aq)}$$

التراكيز الابتدائية	0.002	0.0	0.0
التراكيز عند الاتزان	0.002–X	X	X

بما ان $K_a < 10^{-5}$ لذلك سوف نستعمل طريقة التقريب :

$$K_a = \frac{[H^+][C_6H_5O^-]}{[C_6H_5OH]} \Rightarrow 1.3 \times 10^{-10} = \frac{(X)(X)}{(0.002-X)} \Rightarrow X = 0.51 \times 10^{-6}\ M = [H^+]$$

تهمل

الحوامض أحادية البروتون و المتعددة البروتون :

تعرف الحوامض احادية البروتون : هي تلك الحوامض التي تمتلك ذرة هيدروجين واحدة قابلة (للتأين)بروتون حامضي واحد ولذلك يكون لها ثابت تفكك واحد مثل : HCl , HF .

وتعرف الحوامض متعددة البروتون : هي تلك الحوامض التي تمتلك اكثر من ذرة هيدروجين واحدة قابلة (للتأين) اكثر من بروتون حامضي واحد ولذلك يكون لها اكثر من ثابت تفكك واحد مثل : H_3PO_4 , H_2SO_4 ، ويكون $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$ أي ان الحامضيه تقل كلما فقد بروتوناً ؟ ويعود السبب في ذلك الى نقصان قابلية الاصناف التي تحمل شحنة سالبة على فقدان بروتون موجب الشحنة بسبب ازدياد التجاذب الالكتروستاتيكي بين ايونات ذوات الشحنات المختلفة .

القواعد الضعيفه :

تعرف القاعدة الضعيفة حسب مفهوم برونشتد على انها الصنف الذي له قابلية جزئية(غير تامة)على اكتساب البروتونات من المذيب، ولذلك فانها تتميز بان لها ثابت تفكك ويرمز له بالرمز K_b (b → Base) :

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^- \Rightarrow K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

ملاحظه : تطبق كافة الملاحظات والقوانين السابق ذكرها في موضوع الحوامض الضعيفه ، وعند حل الامثلة الحسابية المتعلقة بالقواعد الضعيفة يتبع نفس الاسلوب الذي أُستخدمَ عند التعامل مع الحوامض الضعيفة باستخدام التقريب من عدمه .

تمرين (3 – 2) : احسب تركيز OH^- للمحلول المائي للأنلين C_6H_7N $(K_b = 3.8 \times 10^{-10})$ الذي تركيزه يساوي 0.1 M ؟

الحل /

$$C_6H_7N_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons C_6H_7NH^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

التراكيز الابتدائية	0.1	0.0	0.0
التراكيز عند الاتزان	0.1 – X	X	X

نلاحظ ان $K_a < 10^{-5}$ لذلك سوف نستعمل طريقة التقريب :

$$K_b = \frac{[C_6H_7NH^+][OH^-]}{[C_6H_7N]} \Rightarrow 3.8 \times 10^{-10} = \frac{(X)(X)}{(0.1-X)} \Rightarrow X = 0.62 \times 10^{-5}\ M = [OH^-]$$

تهمل

سؤال (3 – 6) : ماتركيز الامونيا NH_3 في المحلول المائي الذي يكون في حالة اتزان مع $[NH_4^+] = 0.01\ M$ و $[OH^-] = 1.2 \times 10^{-5}$ M ، علماً ان ثابت تفكك الامونيا 1.8×10^{-5} ؟

الحل /

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \Rightarrow 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(0.01)(1.2\times10^{-5})}{[NH_3]} \Rightarrow [NH_3] = 6.67 \times 10^{-3}$$

التأين الذاتي للماء :

هو تفاعل كيميائي يتم فيه انتقال بروتون من جزيئة ماء الى جزيئة ماء اخرى لتكوين ايون الهيدرونيوم H_3O^+ وايون الهيدروكسيد ، وتعتبر هذه العملية عملية برتنة ذاتية (انتقال بروتون بشكل تلقائي) وهي المسؤولة عن الصفة الامفوتيرية للماء ، ويمكن حدوث هذه العمليه في الماء النقي أو في المحاليل المائيه .

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+\ OH^- \quad \text{or} \quad H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

توصف عملية الأتزان هذه بدلالة ثابت الحاصل الايوني للماء K_w :

$$K_w = [H^+][OH^-] \Rightarrow K_w = (1 \times 10^{-7})(1 \times 10^{-7}) \Rightarrow K_w = 1 \times 10^{-14}$$

ان الماء النقي هو وسط متعادل(اي انه ليس حامضيا ولا قاعديا)، لذلك يكون تركيز ايونات الهيدروجين المائية مساويا لتركيز ايونات الهيدروكسيد المائية .

وعند اضافة حامض معين للماء النقي سوف يزداد $[H^+]$ وبالتالي وحسب قاعدة لوشاتليه سوف يؤدي ذلك الى انخفاض $[OH^-]$ للمحافظه على عملية الاتزان وبقاء قيمة ثابت الحاصل الايوني K_w ثابته دوماً (1×10^{-14}) .

أما عند اضافة قاعده معينه للماء النقي سوف يزداد $[OH^-]$ وبالتالي وحسب قاعدة لوشاتليه سوف يؤدي ذلك الى انخفاض $[H^+]$ للمحافظه على عملية الاتزان وبقاء قيمة ثابت الحاصل الايوني K_w ثابته دوماً (1×10^{-14}) .

ملاحظات :

1– يمكن باستخدام العلاقة : $K_w = [H^+][OH^-]$ حساب $[H^+]$ بدلالة $[OH^-]$ وبالعكس حيث ان $K_w = 1 \times 10^{-14}$

2– عند اضافة حامض فأن $[H^+]$ يزداد ويصبح مساوياً الى (1×10^{-14} + $[H^+]$ القادم من الحامض) ، وإذا كان الحامض قوي يهمل المقدار 1×10^{-14} لصغر قيمته نسبةً الى $[H^+]$ القادم من الحامض ، ومن ثم نجد $[OH^-]$ حسب المعادلة اعلاه .

3– عند اضافة قاعده فأن $[OH^-]$ يزداد ويصبح مساوياً الى (1×10^{-14} + $[OH^-]$ القادم من القاعده) ، وإذا كانت القاعده قويه يهمل المقدار 1×10^{-14} لصغر قيمته نسبةً الى $[OH^-]$ القادم من القاعده ، ومن ثم نجد $[H^+]$ حسب المعادلة اعلاه .

تمرين (3 – 3) : احسب تركيز ايونات الهيدروجين المائيه في محلول يحتوي على ايونات الهيدروكسيد المائيه بتراكيز :

أ – 0.01 M ب – 2×10^{-9} M ؟

الحل /

أ) $K_w = [H^+][OH^-] \Rightarrow [H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} \Rightarrow [H^+] = \frac{1\times10^{-14}}{0.01} \Rightarrow 1 \times 10^{-12}$ M

ب) $K_w = [H^+][OH^-] \Rightarrow [H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} \Rightarrow [H^+] = \frac{1\times10^{-14}}{2\times10^{-9}} \Rightarrow 5 \times 10^{-6}$ M

اثرائي : المعادله الاتيه تبين حالة الاتزان بين جزيئات الماء وأيوناته : $2H_2O_{(l)} \rightleftharpoons 2H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$:

أ – هل يتأثر اتزان هذا النظام بتغير درجة الحراره ؟ ب – ماقيمة ثابت الحاصل الايوني للماء عند 25 °C ، وكم هو تركيز أيون الهيدروجين وتركيز أيون الهيدروكسيد في الماء النقي ؟

الحل /

أ – نعم يتأثر النظام المتزن بتغير درجة الحرارة ، حيث ان زيادة درجة الحراره يؤدي الى زيادة تفكك الماء لأن التفاعل ماص للحراره (بالتسخين يترجح التفاعل الماص) .

ب – قيمة ثابت الحاصل الايوني للماء عند 25 °C = 10^{-14} ، وأن $[OH^-] = [H^+]$ في الماء النقي = 10^{-7}

الأُس الهيدروجيني (الدالّه الحامضيه) pH :

يستخدم الأس الهيدروجيني pH للتعبير عن حامضية أو قاعدية المحلول عند معرفة التراكيز المولاريه $[OH^-]$ أو $[H^+]$ بمجموعة الارقام الموجبه من 0 الى 14 بدلاً من استخدام التراكيز الصغيره جداً ل $[OH^-]$ أو $[H^+]$

$$pH = -log[H^+] \Rightarrow [H^+] = 10^{-pH}$$

$$pOH = -log[OH^-] \Rightarrow [OH^-] = 10^{-pOH}$$

$$pH + pOH = 14$$

المخطط ادناه يوضح العلاقه بين قيمة pH ومدى حامضية أو قاعدية المحلول :

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14

زيادة الحامضيه ← متعادل → زيادة القاعديه

$[H^+]$ $[OH^-]$

ملاحظات :

1) كلما ازدادت قيمة pH قلت الحامضيه وأزدادت القاعديه ، وكلما قلت pH ازدادت الحامضيه وقلت القاعديه .

2) كلما ازدادت قيمة pH قل $[H^+]$ وأزداد $[OH^-]$ ، وكلما قلت قيمة pH ازداد $[H^+]$ وقل $[OH^-]$.

3) يتناسب pH طردياً مع $[OH^-]$ وعكسياَ مع $[H^+]$

4) من الممكن ان تكون قيمة pH أقل من الواحد واكبر من 14 في الحوامض والقواعد المركزه جداً

معلومات رياضيه مهمه :

1) $log\ x = y \Rightarrow x = 10^y$

2) $log\ 10^{\pm n} = \mp n$

3) $log\ x^y \Rightarrow y = log\ x$

4) $ln\ x = y \Rightarrow x = e^x \Rightarrow x = 2.718^y$

5) $ln\ x = 2.303\ log\ x$

6) $log\ x = \frac{ln\ x}{2.303}$

7) $log\ (x\,.y) = log\ x + log\ y$

8) $\log\left(\frac{x}{y}\right) = log\ x - log\ y$

9) $ln\ x = y\ ,\ ln\ z = y \Rightarrow x = z$

ملاحظات :

1) كيفية ايجاد قيمة pH اذا علمنا $[H^+]$ (بدون استخدام الحاسبه) :

مثال / جد قيمة pH لمحلول مائي تركيز ايونات الهيدروجين يساوي 2.51×10^{-11} ؟ استفد : $\log 2.51 = 0.4$

الحل /

$pH = -log\ [H^+]$

$pH = -log\ (2.51 \times 10^{-11}) \Rightarrow \because\ log\ (x\,.y) = log\ x + log\ y$

$pH = -(log\ 2.51 + log 10^{-11}) \Rightarrow \because\ log\ 10^{\pm n} = \mp n$

$pH = -(0.4 + (-11))$

$pH = 10.6$

2) كيفية ايجاد قيمة $[H^+]$ اذا علمنا pH (بدون استخدام الحاسبه) :

مثال / ماهو تركيز أيونات الهيدروجين في محلول مائي دالته الحامضيه pH = 10.6 ؟ استفد : log 2.51 = 0.4

الحل /

$log\ x = y \Rightarrow y = 10^x$; $\log 2.51 = 0.4 \Rightarrow 2.51 = 10^{0.4}$

$[H^+] = 10^{-pH}$

$[H^+] = 10^{-10.6}$

نجزء المقدار ($10^{-10.6}$) الى جزئين بحيث يكون :

الجزء الاول عشره أُس ناتج تقريب الأُس 10.6 الى اقرب (اعلى) عدد صحيح $\Leftarrow 10^{-11}$

والجز الثاني عشره أُس مقدار الزياده التي تم التقريب بها $(11-10.6 = 0.4) \Leftarrow 10^{0.4}$:

$[H^+] = 10^{0.4} \times 10^{-11}$

$[H^+] = 2.51 \times 10^{-11}\ M$

طريقه ثانيه :

$[H^+] = 10^{-10.6}$

$[H^+] = 10^{-10.6 + 11 - 11}$

$[H^+] = 10^{0.4 - 11}$

$[H^+] = 10^{0.4} \times 10^{-11}$

$[H^+] = 2.51 \times 10^{-11}\ M$

تمرين (3 – 4) : احسب قيم الداله الحامضيه pH للمحاليل الاتيه : (أ) $HCl\ \ 6 \times 10^{-4}$ (ب) $H_2SO_4\ \ 0.03\ M$ ؟

استفد : log 6 = 0.78 .

الحل /

أ)

	HCl	$\rightarrow$	H^+	$+$	Cl^-
التراكيز الابتدائيه	6×10^{-4}		0		0
التراكيز عند الاتزان	0		6×10^{-4}		6×10^{-4}

$pH = -log\,[H^+]$

$pH = -log\,(6 \times 10^{-4})$

$pH = -(log\ 6 + log 10^{-4})$

$pH = -(0.78 + (-4)) \Rightarrow pH = 3.22$

ب)

	H_2SO_4	$\rightarrow$	$2H^+$	$+$	$SO_4^{\ -}$
التراكيز الابتدائيه	0.03		0		0
التراكيز عند الاتزان	0		2×0.03		0.03

$[H^+] = 2 \times 0.03 \Rightarrow 0.06\ M$

$pH = -log\,[H^+]$

$pH = -log\,(0.06)$

$$pH = -log\,(6 \times 10^{-2})$$
$$pH = -(log\ \ 6 + log 10^{-2})$$
$$pH = -(0.78 + (-2))$$
$$pH = 1.22$$

تمرين (3 – 5) : اذا علمت ان pH محلول لحامض النتريك يساوي 3.32 ماهي مولارية المحلول ؟

استفد : log 4.79 = 0.68

الحل /

$$log\ x = y \quad ➪ \quad y = 10^{x} \qquad ; \qquad \log 4.78 = 0.69 \quad ➪ \quad 4.79 = 10^{0.68}$$
$$[H^+] = 10^{-pH}$$
$$[H^+] = 10^{-3.32}$$
$$[H^+] = 10^{0.68} \times 10^{-4}$$
$$[H^+] = 4.79 \times 10^{-4}\ \ M$$

سؤال (3 – 1) : جد مقدار التغير في قيمة pH للماء عند اضافة الى لتر من المحاليل الاتيه :

(1) 1 mL من HCl تركيزه 10 M   (2) 1 mL من NaOH تركيزه 10 M ؟

الحل /

(1) $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \quad ➪ \quad 10 \times \frac{1}{1000} = M_2 \times 1 \quad ➪ \quad M_2 = 10^{-2}\ M = [H^+]$

$pH = -log\,[H^+] \quad ➪ \quad pH = -log\,10^{-2} \quad ➪ \quad pH = 2 \quad ➪ \quad \Delta pH = 7 \to 2 = -5$

(2) $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \quad ➪ \quad 10 \times \frac{1}{1000} = M_2 \times 1 \quad ➪ \quad M_2 = 10^{-2}\ M = [OH^-]$

$pOH = -log\,[OH^-] \quad ➪ \quad pOH = -log\,10^{-2} \quad ➪ \quad pOH = 2 \quad ➪ \quad pH = 12 \quad ➪ \quad \Delta pH = 7 \to 12 = +5$

سؤال (3 – 2) : ماعدد غرامات CH_3COOH (M= 60 g/mol) الواجب اضافتها الى 250 mL من الماءالمقطر ليصبح pH المحلول بعد الاضافة 2.7 ، علماً ان pK_a للحامض = 4.74 ؟

الحل /

$pH = -log\,[H^+] \quad ➪ \quad [H^+] = 10^{-pH} \quad ➪ \quad [H^+] = 10^{-2.7} \quad ➪ \quad [H^+] = 1.9 \times 10^{-3}$

$pK_a = 4.74 \quad ➪ \quad K_a = 1.8 \times 10^{-5}$

$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} \quad ➪ \quad 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(1.9\times10^{-3})^2}{[CH_3COOH]} \quad ➪ \quad [CH_3COOH] = 0.2$

$M = \frac{m}{M \times V_L} \quad ➪ \quad 0.2 = \frac{m}{60 \times \frac{250}{1000}} \quad ➪ \quad m = 3\ g$

سؤال (3 – 14) : كم هي كتلة هيدروكسيد البوتاسيوم (M = 56 g/mol) اللازم اضافتها الى 200 mL من الماء لتصبح قيمة PH المحلول الناتج تساوي 11 ؟

الحل /

$$pH = -log\,[H^+] \Rightarrow [H^+] = 10^{-pH} \Rightarrow [H^+] = 10^{-11} \Rightarrow [OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-11}} \Rightarrow [OH^-] = 10^{-3}$$

$$M = \frac{m}{M \times V_L} \Rightarrow 10^{-3} = \frac{m}{56 \times \frac{200}{1000}} \Rightarrow m = 0.0112\ g$$

تمرين (3 – 6) : اكمل الجدول الاتي ، هل وجدت علاقه واضحه بين pH و pOH لكل محلول ! ماهي ؟

الحل /

المحلول	$[H^+]$	$[OH^-]$	pH	pOH
0.15 M HI	0.15	6.67×10^{-14}	0.82	13.18
0.06 M RbOH	1.67×10^{-13}	0.06	12.78	1.22
0.02 M $Ba(OH)_2$	2.5×10^{-13}	0.04	12.60	1.40
0.0003 M $HClO_4$	0.0003	3.33×10^{-11}	3.53	10.47

سؤال (3 – 4) : اكمل الفراغات في الجدول الاتي : (سوال شبه مكرر عن التمرين اعلاه !!!!!)

الحل /

المحلول	$[H^+]$	$[OH^-]$	pH	pOH
0.1 M HI	0.1	10^{-13}	1	13
0.15 M HF	0.01	10^{-12}	2	1
0.05 M $Ca(OH)_2$	$1.\times 10^{-13}$	0.1	13	1
0.2 M NH_4OH	5.2×10^{-12}	0.0019	11.28	2.82

علماً أن ثابت تفكك الامونيا 1.8×10^{-5} و ثابت تفكك فلوريد الهيدروجين 6.5×10^{-4} .

تمرين (3 – 7) : احسب قيم $[H^+]$ و pH و $[OH^-]$ و pOH للمحلول المائي ل $Ca(OH)_2$ تركيزه 0.015 M
هل المحلول حامضي أم قاعدي ولماذا ؟

الحل /

	$Ca(OH)_2 \rightarrow$	Ca^+	$+\ 2OH^-$
التراكيز الابتدائيه	0.015	0	0
التراكيز عند الاتزان	0	0.15	2×0.015

$[OH^-] = 0.030\ M$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} \Rightarrow [H^+] = \frac{1\times10^{-14}}{0.03} \Rightarrow [H^+] = 3.3 \times 10^{-13}$$

طريق للحل :

$$pOH = -log\,[OH^-] \Rightarrow pOH = -log\,(0.030) \Rightarrow pOH = -log\,(3 \times 10^{-2})$$

$$pOH = -(log\ 3 + log 10^{-2}) \Rightarrow pOH = -(0.48 + (-2)) \Rightarrow pOH = 1.52$$

$$pH = 14 - pOH \quad ⇨ \quad pH = 14 - 1.52 \quad ⇨ \quad pH = 12.48$$

طريق آخر للحل :

$$pH = -log\,[H^+] \quad ⇨ \quad pH = -log\,(3.3 \times 10^{-13})$$

$$pH = -(log\ 3.3 + log 10^{-13}) \quad ⇨ \quad pH = -\,(0.52 + (-13))$$

$$pH = \ 12.84 \quad ⇨ \quad pOH = \ 14 - 12.48 \quad ⇨ \quad pOH = \ 1.52$$

اثرائي : اكمل الفراغات في الجدول الاتي :

$[\ H_3O^+]$	pH	$[OH^-]$	pOH	رقم المحلول
$[H^+] = 10^{-pH}$ $[H^+] = 10^{-3.84}$ $[H^+] = 1.45 \times 10^{-4}$	3.84	$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$ $[OH^-] = \frac{1\times10^{-14}}{1.45\times10^{-4}}$ $[OH^-] = 6.89 \times 10^{-11}$	$pOH = \ 14 - pH$ $pOH = \ 14 - 3.84$ $pOH = \ 10.16$	1
2.45×10^{-13}	12.61	4.07×10^{-12}	1.39	2
7.94×10^{-12}	11.10	1.26×10^{-3}	2.90	3
2.95×10^{-5}	4.53	3.39×10^{-10}	9.47	4

سؤال (3 – 16) : احسب قيمة الاس الهيدروجيني لمحلول نتج من تخفيف 1 mL من 10 M حامض الهيدروكلوريك الى لتر من الماء ؟

الحل /

$$M_1 \times V_1 \ = \ M_2 \times V_2 \quad ⇨ \quad 10 \times \frac{1}{1000} \ = \ M_2 \times 1 \quad ⇨ \quad M_2 \ = \ 0.01\ \text{M} \ = [H^+]$$

$$pH = \ -log\,[H^+] \quad ⇨ \quad pH = \ -log\,0.01 \quad ⇨ \quad pH = 2$$

التحلل المائي للأملاح :

التحلل المائي هو تفاعل المادة (الملح) مع الماء ويتضمن تفاعل أيون موجب (حامض قرين) أو أيون سالب (قاعدة قرينة) مع جزيئات الماء حيث يتكون نتيجة لذلك حامض ضعيف أو قاعدة ضعيفة ، مثال ذلك :

تفاعل الجذر السالب ايون الخلات (القاعدة القرينة) الماء :

$$CH_3COO^- \ + \ H_2O \ \rightleftharpoons \ CH_3COOH \ + \ OH^-$$

و يكون المحلول المائي الناتج عن ذلك قاعدياً

وينطبق الشيء نفسه على تفاعل الجذر الموجب (الحامض القرين) مع الماء :

$$NH_4^+ \ + \ H_2O \ \rightleftharpoons \ NH_4OH \ + \ H^+$$

و يكون المحلول المائي الناتج عن ذلك حامضياً

المحاليل المائيه المخففة للاملاح :

اولاً : الاملاح المشتقه من قاعده قويه وحامض قوي (الاملاح المتعادله $pH = 7$) :

حيث تتكون هذه الاملاح من اتحاد الايون الموجب للقاعده مع الايون السالب للحامض و تكون المحاليل المائيه لها متعادله ؟ بسبب عدم مقدرة الايون الموجب للملح (حامض قرين ضعيف) ولا الايون السالب (قاعده ضعيفه) على التفاعل بشكل ملحوظ مع الماء كما في ملح كلوريد الصوديوم :

$$NaCl \rightarrow Na^{+} + Cl^{-}$$
$$H_2O \rightleftharpoons H^{+} + OH^{-}$$

عند ذوبانها في الماء تتفكك إلى ايونات موجبة تعود للقاعدة القوية وسالبة تعود للحامض القوي وكلا الايونين قرين ضعيف لا يتفاعل مع الماء لذا تبقى محاليلها متعادلة .

(الشاخص في طلب العلم كالمجاهد في سبيل الله)

ثانياً : الاملاح المشتقه من قاعده قويه وحامض ضعيف (الاملاح القاعديه $pH > 7$) :

تكون المحاليل المائيه لها ذات صفات قاعديه بسبب قابلية الايون السالب للملح (قاعده قرينه قويه) على التفاعل مع H^{+} الماء لتكوين زياده من ايونات الهيدروكسيد ، فمثلاً عند ذوبان ملح خلات الصوديوم (ملح مشتق من NaOH و CH_3COOH) فانه يتفكك بشكل تام :

$$CH_3COONa \rightarrow Na^{+} + CH_3COO^{-}$$
$$H_2O \rightleftharpoons OH^{-} + H^{+}$$
$$\Downarrow\Uparrow$$
$$CH_3COOH$$

يزاح موضع الاتزان ⟶

يتفاعل الايون السالب (جذر الخلات) مع أيون H^{+} لتكوين حامض الخليك ونتيجةً لذلك يقل تركيز H^{+} وحسب قاعدة لوشاتليه يتجه التفاعل بالاتجاه الذي يعوض ذلك النقص مما يؤدي الى زياده في تركيز OH^{-} ويصبح المحلول قاعدي .

$$CH_3COO^{-} + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^{-}$$

ثالثاً : الاملاح المشتقه من حامض قوي وقاعده ضعيفه (الاملاح الحامضيه $pH < 7$) :

تكون المحاليل المائيه لها ذات صفات حامضيه بسبب قابلية الايون الموجب للملح (حامض قرين قوي) على التفاعل مع OH^{-} الماء لتكوين زياده من ايونات الهيدروجين ، فمثلاً عند ذوبان ملح كلوريد الامونيوم (ملح مشتق من HCl و NH_3) فانه يتفكك بشكل تام :

$$NH_4Cl \rightarrow Cl^{-} + {NH_4}^{+}$$
$$H_2O \rightleftharpoons H^{+} + OH^{-}$$
$$\Downarrow\Uparrow$$
$$NH_3 + H_2O$$

يزاح موضع الاتزان ⟶

يتفاعل الايون الموجب (جذر الامونيوم) مع أيون OH^{-} لتكوين الامونيا ونتيجةً لذلك يقل تركيز OH^{-} وحسب قاعدة لوشاتليه يتجه التفاعل بالاتجاه الذي يعوض ذلك النقص مما يؤدي الى زياده في تركيز H^{+} ويصبح المحلول حامضي .

المحاليل المنظمه (محاليل البفر) :

هي تلك المحاليل المائية التي لها القابليه على المحافظه على قيمة أسها الهيدروجيني pH ضمن مدى محدود جداً من التغير عند إضافة كميات قليلة من حامض قوي أو قاعدة قوية اليه ، وعادة تتكون من مزيج من مكونين اثنين احدهما يمكنه التفاعل مع القاعدة المضافة للمحلول ويعادلها بينما يعادل المكون الثاني كمية الحامض المضافة .

وتحضر هذه المحاليل بمزج الكتروليت ضعيف مع احد الاملاح المشتقه منه ، مثل مزيج حامض الخليك وخلات الصوديوم ، ومزيج الامونيا وكلوريد الامونيوم .

سؤال : كيف يمكن لمزيج بفري متكون من حامض الخليك وخلات الصوديوم المحافظه على أُسه الهيدروجيني عند اضافة كميه قليله من: أ) HCl ب) NaOH ؟

جواب : يمكن التعبير عن ذلك المزيج البفري حسب المعادلات :

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$
$$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$$

(ايون مشترك)

أ) عند اضافة كميه قليله من حامض HCl الذي يتفكك بشكل تام كمايلي :

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

فأن أيون الخلات (قاعده قرينه قويه) سوف يتفاعل وبسرعه مع أيون H^+ الناتج من تفكك HCl مكوناً حامض الخليك :

$$CH_3COO^- + H^+ \rightleftharpoons CH_3COOH$$

الذي هو حامض ضعيف يؤدي زيادة تركيزه في المحلول الى نقصان صغير في قيمة pH المحلول (زياده طفيفه في الحامضية)

ب) عند اضافة كميه قليله من حامض $NaOH$ الذي يتفكك بشكل تام كمايلي :

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$

فأن أيون الهيدروكسيد (قاعده قويه) سوف يتفاعل وبسرعه مع أيون H^+ الناتج من تفكك CH_3COOH مكوناً جزيئة ماء :

$$OH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O$$

وفي نفس الوقت فأن أيون الخلات (قاعده قرينه قويه) سوف يتفاعل وبسرعه مع أيون Na^+ الناتج من تفكك $NaOH$ مكوناً ملح خلات الصوديوم :

$$CH_3COO^- + Na \rightleftharpoons CH_3COONa$$

الذي يؤدي زيادة تركيزه في المحلول الى ارتفاع صغير في قيمة pH المحلول (زياده طفيفه في قاعدية المحلول) ، لانه يكون ايون مشترك يعمل على توجيه تفكك حامض الخليك بالاتجاه الخلفي وبالتالي يقلل من تركيز ايونات H^+ .

اشتقاق العلاقات الخاصه بحساب pH محاليل البفر :

يمكن التعبير عن تفكك حامض الخليك بدلالة ثابت التفكك كمايلي :

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} \quad \Rightarrow \quad [H^+] = \frac{K_a[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

بما ان $\Rightarrow$ $[CH_3COO^-] = [CH_3COONa] \quad \Rightarrow \quad [H^+] = \frac{K_a[CH_3COOH]}{[CH_3COONa]}$

وبشكل عام :

$$[H^+] = K_a \times \frac{[acid]}{[salt]} \quad ------ ①$$

وبأخذ $-\log$ الطرفين :

$$pH = pK_a - \log\frac{[acid]}{[salt]}$$

or ⇨
$$pH = pK_a + \log\frac{[salt]}{[acid]} \quad ------ ②$$

وبنفس الطريقه يمكن اشتقاق العلاقة الخاصة بحساب pOH لمزيج بفري يتكون من قاعدة ضعيفة وملحها :

$$pOH = pK_b + \log\frac{[salt]}{[base]} \quad ------ ③$$

القوانين المستخدمه في ايجاد pH ، pOH بعد اضافة الحامض القوي أو القاعده القويه :

اولاً : محلول بفر يتكون من حامض ضعيف و أحد املاحه :

أ) بعد إضافة حامض قوي :

$$pH = pK_a + \log\frac{[salt]-[H^+]}{[acid]+[H^+]} \quad ------ ①$$

ب) بعد إضافة قاعده قويه :

$$pH = pK_a + \log\frac{[salt]+[OH^-]}{[acid]-[OH^-]} \quad ------ ②$$

ثانياً : محلول بفر يتكون من قاعده ضعيفه و أحد املاحها :

أ) بعد إضافة حامض قوي :

$$pOH = pK_b + \log\frac{[salt]+[H^+]}{[base]-[H^+]} \quad ------ ③$$

ب) بعد إضافة قاعده قويه :

$$pOH = pK_b + \log\frac{[salt]-[OH^-]}{[base]+[OH^-]} \quad ------ ④$$

ملاحظات :

(1) يمثل $[H^+]$ تركيز ايونات الهيدروجين القادمه (الناتجه) من الحامض القوي المضاف الى محلول البفر وتحسب بأستخدام العلاقه :

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

حيث ان :

M_1 : تركيز ايونات $[H^+]$ حسب معادلة التفكك العام الموزونه للحامض القوي المضاف .

V_1 : حجم الحامض القوي المضاف (باللتر) (يعطى دائماً في السؤال بالمللتر ، لذلك يجب التحويل الى اللتر) .

M_2 : تركيز ايونات $[H^+]$ الممكن استخدامه في المعادلات اعلاه .

V_2 : حجم المحلول الكلي باللتر (يهمل حجم الالكتروليت القوي المضاف لصغره بالمقارنه) .

(2) يمثل $[OH^-]$ تركيز ايونات الهيدروكسيد القادمه (الناتجه) من القاعده القويه المضافه الى محلول البفر وتحسب بأستخدام العلاقه :

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

حيث ان : M_1 : تركيز ايونات $[OH^-]$ حسب معادلة التفكك العام الموزونه للقاعده القويه المضافه .

V_1 : حجم القاعده القويه المضافه (باللتر) (يعطى دائماً في السؤال بالمللتر ، لذلك يجب التحويل الى اللتر) .

M_2 : تركيز ايونات $[OH^-]$ الممكن استخدامه في المعادلات اعلاه .

V_2 : حجم المحلول الكلي باللتر (يهمل حجم القاعده القويه المضافه لصغره بالمقارنه) .

(3) قد يعطي في السؤال كمية الالكتروليت القوي المضاف (بالمول) بدل (حجم الاضافه بالمل وتركيزه) ، وفي هذه الحاله تستخدم مباشرةً بدل $[H^+]$ أو $[OH^-]$ في المعادلات اعلاه ، بشرط ان يكون حجم المحلول لتر واحد ، وإلاّ .... فأنه تقسم عدد المولات تلك على الحجم .

(4) يجب الانتباه الى طبيعة الالكتروليت القوي المضاف فيما إذا كان احادي أو ثنائي أو ثلاثي التأين .

(5) يجب الانتباه اولاً الى نوع المحلول في السؤال حيث ان نوع المحلول هو الذي يدلنا على استخدام القانون المناسب له أو طريقة الحل (6) إعلم عزيزي الطالب ان هناك جانب معلوم من السؤال وجانب مجهول منه ، وان نقطة الوصل بينهما هو K_a أو K_b لذلك يجب الاستفاده من معلومات السؤال لايجاد ذلك الثابت (اذا لم يتوفر في السؤال) ، والذي هو لايتغير مهما تغيرت التراكيز حيث ان لكل الكتروليت ضعيف ثابت تفكك خاص به .

تمرين (3 – 9) : احسب قيمة الأُس الهيدروجيني pH لمحلول يحتوي على NH_3 بتركيز 0.15 mol/L و NH_4Cl بتركيز 0.3 mol/L ، وقارن النتيجه مع قيمة pH محلول الامونيا ذي تركيز 0.15 mol/L . علماً ان $pK_b = 4.74$ ؟

الحل /

$$pOH = pK_b + \log\frac{[salt]}{[base]}$$

$$pOH = 4.74 + \log\frac{0.3}{0.15}$$

$$pOH = 5.04$$

$$pH = 14 - pOH \Rightarrow pH = 14 - 5.04 \Rightarrow pH = 8.96$$

$$NH_{3\,(aq)} + H_2O_{\,(l)} \rightleftharpoons NH_4{}^{+}_{(aq)} + OH^{-}_{(aq)}$$

	NH_3	NH_4^+	OH^-
التراكيز الابتدائية	0.15	0.0	0.0
التراكيز عند الاتزان	0.15 – X	X	X

$pK_b = 4.74 \Rightarrow -\log K_b = 4.74 \Rightarrow K_b = 10^{-4.74} \Rightarrow K_b = 1.8 \times 10^{-5}$

نلاحظ ان $K_b \geq 10^{-5}$ لذلك سوف نستعمل طريقة التقريب :

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \Rightarrow 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(X)^2}{(0.15 - X)} \Rightarrow X = 1.6 \times 10^{-3}\ M = [OH^-]$$

تهمل

$$pOH = -\log[OH^-]$$

$$pOH = -\log(1.6 \times 10^{-3}) \Rightarrow = -(\log 1.6 + \log 10^{-3}) \Rightarrow = -(0.22 + (-3))$$

$$pOH = 2.78$$

$$pH = 14 - pOH \quad ⇨ \quad pH = 14 - 2.78 \quad ⇨ \quad pH = 11.22$$

نلاحظ ان pH للمحلول بوجود الملح اقل من قيمتها بعدم وجوده ، بمعنى آخر قلت القاعديه بوجود ملح كلوريد الامونيوم هذا يعني ان وجود الملح أدى الى تقليل تفكك الامونيا .

تمرين (3 – 10) : ماتركيز حامض الخليك في محلول يحوي إضافة الى الحامض ملح خلات الصوديوم بتركيز 0.3 mol/L ، اذا علمت ان قيمة pH المحلول كانت تساوي 4.31 ؟

الحل /

$$pH = pK_a + \log\frac{[salt]}{[acid]} \quad ⇨ \quad 4.31 = -log\, 1.8 \times 10^{-5} + \log\frac{0.3}{[acid]}$$

$$⇨ \quad 4.31 = 4.74 + \log\frac{0.3}{[acid]} \quad ⇨ \quad 4.31 - 4.74 = \log\frac{0.3}{[acid]}$$

$$⇨ \quad -0.43 = \log\frac{0.3}{[acid]} \quad ⇨ \quad \frac{0.3}{[acid]} = 10^{-0.43} \quad ⇨ \quad \frac{0.3}{[acid]} = 10^{0.57} \times 10^{-1}$$

$$⇨ \quad \frac{0.3}{[acid]} = 3.7 \times 10^{-1} \quad ⇨ \quad \frac{0.3}{[acid]} = 0.37 \quad ⇨ \quad [acid] = 0.81\, M$$

تمرين (3 – 11) : احسب قيمة الأُس الهيدروجيني pH : (أ) لتر من محلول بفر مكون من الامونيا بتركيز 0.1 M ، وكلوريد الامونيوم بتركيز 0.1 M . (ب) لنفس محلول بفر لكن بعد اضافة 1 mL من محلول حامض الكبريتيك تركيزه 10 M ، ثم احسب مقدار التغير الحاصل في قيمة pH ، وناقش النتيجة . علما ان $pK_b = 4.74$ ؟

الحل /

(أ)

$$pOH = pK_b + \log\frac{[salt]}{[base]}$$

$$pOH = 4.74 + \log\frac{0.1}{0.1}$$

$$pOH = 4.74 + 0 \quad ⇨ \quad pOH = 4.74$$

$$pH = 14 - pOH \quad ⇨ \quad pH = 14 - 4.74 \quad ⇨ \quad \boxed{pH = 9.26}$$

(ب)

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$10 \times \frac{1}{1000} = M_2 \times 1 \quad ⇨ \quad M_2 = 0.01\, M \quad ⇨ \quad [H_2SO_4]$$

$$H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^-$$

$$0.01 \qquad 2\times0.01 \qquad 0.01 \qquad ⇨ \quad [H^+] = 0.02\, M$$

$$pOH = pK_b + \log\frac{[salt]+[H^+]}{[base]-[H^+]}$$

$$pOH = 4.47 + \log\frac{0.1+0.02}{0.1-0.02}$$

$$pOH = 4.84$$

$$pH = 14 - pOH \quad ⇨ \quad pH = 14 - 4.84 \quad ⇨ \quad \boxed{pH = 9.16}$$

نلاحظ ان قيمة pH قدتغيرت بمقدار طفيف بعد اضافة الحامض القوي بسبب خاصية محلول البفر في المحافظه على قيمة أسها الهيدروجيني pH ضمن مدى محدود جداً من التغير عند إضافة كميه قليله من الكتروليت قوي اليه .

سؤال (3 – 12) : احسب كتلة ملح خلات الصوديوم (M = 82 g/mol) اللازم اضافتها الى لتر واحد من محلول 0.125 M حامض الخليك للحصول على محلول بفر تكون قيمة pH له تساوي 4.74 . (افترض ان اضافة الملح لا تغير الحجم) ، $K_a\ (NH_3) = 1.8\times10^{-5}$ ؟

الحل /

$$pK_a = -\log K_a \Rightarrow pK_a = -\log 1.8\times10^{-5} \Rightarrow pK_a = 4.74$$

$$pH = pK_a + \log\frac{[salt]}{[acid]} \Rightarrow 4.74 = 4.74 + \log\frac{[salt]}{0.125} \Rightarrow 0 = \log\frac{[salt]}{0.125}$$

$$\frac{[salt]}{0.125} = 10^0 \Rightarrow \frac{[salt]}{0.125} = 1 \Rightarrow [salt] = 0.125\ M$$

$$M = \frac{m}{M\times V_L} \Rightarrow 0.125 = \frac{m}{82\times1} \Rightarrow m = 10.25\ g$$

سؤال (3 – 7) : (أ) ماقيمة الأس الهيدروجيني لمزيج بفري مكون من حامض النتروز (HNO_2) $K_a\ (HNO_2) = 4.5\times10^{-4}$ بتركيز 0.12 M ونتريت الصوديوم $NaNO_2$ بتركيز 0.15 M ؟ (ب) احسب قيمة pH المحلول الناتج بعد اضافة 1.0 g من هيدروكسيد الصوديوم (M =40 g/mol) الى لتر واحد من محلول البفر ؟

الحل / (أ) قبل الاضافه :

$$pK_a = -\log K_a \Rightarrow pK_a = -\log 4.5\times10^{-4} \Rightarrow pK_a = 3.35$$

$$pH = pK_a + \log\frac{[salt]}{[acid]} \Rightarrow pH = 3.35 + \log\frac{0.15}{0.12} \Rightarrow pH = 3.45$$

(ب) بعد الاضافه :

$$M = \frac{m}{M\times V_L} \Rightarrow M = \frac{1}{40\times1} \Rightarrow M = 0.025\ mol/L$$

$$pH = pK_a + \log\frac{[salt]+[OH^-]}{[acid]-[OH^-]} \Rightarrow pH = 3.35 + \log\frac{0.15+0.025}{0.12-0.025} \Rightarrow pH = 3.61$$

سؤال (3 – 8) : اذا كانت هناك حاجة لتحضير محلول بفر ذو pH = 9.0 من مزج NH_3 مع NH_4Cl كم يجب ان تكون النسبه بين $\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$ ، علماً ان $pK_b = 4.74$ ؟

الحل /

$$pH = 9.0 \Rightarrow pOH = 14 - pH \Rightarrow pOH = 14 - 9 \Rightarrow pOH = 5$$

$$pOH = pK_b + \log\frac{[salt]}{[base]} \Rightarrow 5 = 4.74 + \log\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} \Rightarrow 0.26 = \log\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

$$\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} = 10^{0.26} \Rightarrow \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} = 1.82$$

سؤال (3 – 10) : احسب كتلة كلوريد الامونيوم (M= 53.5 g/mol) الواجب اضافتها الى 500 mL من محلول 0.15 M امونيا لجعل قيمة pH المحلول تساوي 9.0 ، علماً ان ثابت تفكك الامونيا = 1.8×10^{-5} ؟

الحل /

$$pK_a = -\log K_a \Rightarrow pK_a = -\log 1.8\times10^{-5} \Rightarrow pK_a = 4.74$$

$$pH = 9.0 \Rightarrow pOH = 14 - pH \Rightarrow pOH = 14 - 9 \Rightarrow pOH = 5$$

$$pOH = pK_b + \log\frac{[NH_4Cl]}{[base]} \Rightarrow 5 = 4.74 + \log\frac{[NH_4Cl]}{0.15} \Rightarrow 0.26 = \log\frac{[NH_4Cl]}{0.15}$$

$$\frac{[NH_4Cl]}{0.15} = 10^{0.26} \Rightarrow \frac{[NH_4Cl]}{0.15} = 1.82 \Rightarrow [NH_4Cl] = 0.27\ M$$

$$M = \frac{m}{M \times V_L} \Rightarrow 0.27 = \frac{m}{53.5 \times \frac{500}{1000}} \Rightarrow m = 7.22\ g$$

الذوبانيه وثابت حاصل الذوبان :

تعرف عملية الذوبان على انها : عملية انتشار أو توزيع أو تداخل جزيئات المذاب بين جزيئات المذيب (الماء) وتزداد بزيادة درجة الحراره .

أما الذوبانيه (قابلية الذوبان) فهي عدد غرامات المذاب التي يمكن أن تذوب في 100 غم من المذيب للوصول الى حالة الاشباع وهي تعتمد على الفرق بين :

1) مقدار الطاقة اللازمة لكسر الاواصر الرابطة بين الايونات المكونة للمادة .

2) ومقدار ما ينتج من طاقة نتيجة لانتشار هذه الايونات في الماء و تميؤها .

هناك مواد شحيحة الذوبان (قليلة الذوبان جدا) تخضع عملية ذوبانها في الماء الى حالة اتزان تنشأ بين الجزء الصلب(غير الذائب أو غير المتفكك) وبين الايونات الناتجة من تفككها حيث يدعى هذا المحلول بالمحلول المشبع للمادة :

$$AB + H_2O \rightleftharpoons A^+ + B^+ \Rightarrow K_{eq} = \frac{[A^+][B^-]}{[AB][H_2O]}$$

وبأهمال $[AB]$ لأن كميته ثابته تقريباً (لأن جزء ضئيل جداً من يتفكك) ، وكذلك اهمال $[H_2O]$ لأن تركيزه يبقى ثابتاً

$$K_{eq} = [A^+][B^-] \qquad or: \qquad K_{sp} = [A^+][B^-]$$

ثابت حاصل الذوبان K_{sp} :

((حاصل ضرب التراكيز المولاريه للأيونات المكونه للمركب عند حالة الاتزان كلٌ مرفوع الى أُس يمثل عدد مولات تلك الايونات في معادلة التفكك الموزونه)) . وهي قيمة ثابتة عند ثبوت درجة الحرارة وتعتبر مقياس لمقدار ذوبانية الاملاح شحيحة الذوبان في الماء حيث تتناسب ذوبانية المركب طرديا مع قيمة ثابت حاصل الذوبان ، كما يمكن ان يعتبر مقياس لعملية الترسيب :

1) عندما يكون حاصل ضرب تراكيز ايونات الراسب $< K_{sp}$ ⇦ تبدأ عملية الترسيب .

2) عندما يكون حاصل ضرب تراكيز ايونات الراسب $> K_{sp}$ ⇦ تبدأ عملية الذوبان .

3) عندما يكون حاصل ضرب تراكيز ايونات الراسب $= K_{sp}$ ⇦ المحلول مشبع (حالة اتزان) .

(كل الظلام الذي في الدنيا لايستطيع ان يخفي ضوء شمعة)

الذوبانيه المولاريه Solubility (S) :

هي عدد مولات الملح الشحيح الذوبان التي يمكن أن تذوب (أو الذائبة) في لتر واحد من المحلول المائي المشبع للملح . وتمثل ايظاً التركيز المولاري للايونات الناتجة من تفكك الملح في المحلول عند حالة الاتزان ، (مع الانتباه) الى انه ليس بالضروره ان يكون تركيز الايون مساوي الى الذوبانيه المولارية حيث ان :

[تركيز الايون] = الذوبانية المولارية × عددمولات ذلك الايون في المعادلة الموزونه

يمكن التعبير عن ثابت حاصل الاذابه K_{sp} حسب نوع الملح وكمايلي :

1) ملح احادي – احادي التكافؤ ⇦ AgCl ⇦ $K_{sp} = S^2$ ⇦ $K_{sp} = S \times S$

ملح ثنائي – ثنائي التكافؤ ⇦ $BaSO_4$

2) ملح احادي – ثنائي التكافؤ ⇦ $Zn(OH)_2$ ⇦ $K_{sp} = 4S^3$ ⇦ $K_{sp} = (2S)^2 \times S$

ملح ثنائي – احادي التكافؤ ⇦ Ag_2S

3) ملح ثنائي – ثلاثي التكافؤ ⇦ $Ca_3(PO_4)_2$ ⇦ $K_{sp} = 108\,S^5$ ⇦ $K_{sp} = (3S)^3 \times (2S)^2$

ملاحظات :

(1) تطبق هذه القواعد فقط عندما يكون الملح (الشحيح الذوبان) لوحده في حالة اتزان مع المحلول المشبع .

(2) يجب ان تميز بين الذوبانيه المولارية S وتركيز الايون المتفكك من الملح حيث ان :

(تركيز الايون الناتج من تفكك الملح = الذوبانيه المولاريه للملح × عددمولات ذلك الايون حسب معادلة التفكك الموزونه) .

(3) ترتبط الذوبانية بدلالة (g/L) مع الذوبانية المولارية بالعلاقة :

(الذوبانيه بدلالة (g/L) =الذوبانيه المولاريه × الكتله المولية للملح)

تمرين (3 – 12) : اذا علمت ان لتراً واحداً من المحلول المشبع لكرومات الفضة Ag_2CrO_4 (M = 332 g/mol) ، يحوي 0.0215 g من الملح ، احسب ثابت حاصل الذوبان لهذا الملح ؟

الحل /

$$M = \frac{n}{V_L} \Rightarrow M = \frac{\frac{m}{M}}{V_L} \Rightarrow M = \frac{m}{M \times V_L} \Rightarrow M = \frac{0.0215}{332 \times 1} \Rightarrow 6.47 \times 10^{-5}\ M$$

$$Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{-2}$$

2S   S

$2(6.47 \times 10^{-5})$ 6.47×10^{-5}

$$K_{sp} = [Ag^+]^2[CrO_4^{-2}] \Rightarrow K_{sp} = (2(6.47 \times 10^{-5}))^2(6.47 \times 10^{-5}) \Rightarrow K_{sp} = 1.1 \times 10^{-11}$$

تمرين (3 – 13) : احسب الذوبانيه المولاريه ، والذوبانيه بدلالة (g/L) لملح كلوريد الفضة AgCl (M = 143.5 g/mol) في محلوله عند حالة الاتزان ، اذا علمت ان : K_{sp} (AgCl) = 1.8×10^{-10} ؟

الحل /

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^{+} + Cl^{-}$$
$$\quad\quad\quad\quad S \quad\quad S$$

$$K_{sp} = [Ag^{+}][Cl^{-}] \Rightarrow 1.8\times10^{-10} = (S)(S) \Rightarrow S = 1.34\times10^{-5}\ mol/L$$

الكتله المولية للملح × الذوبانيه المولاريه = الذوبانيه بدلالة (g/L)

الذوبانيه بدلالة (g/L) $= 1.34\times10^{-5}\ \frac{mol}{L} \times 143.5\ \frac{g}{mol}$

الذوبانيه بدلالة (g/L) $= 1.93\times10^{-3}\ g/L$

تمرين (14 – 3) : ماهي أقل دالة حامضيه pH لمحلول يحوي أيون الحديد (III) بتركيز $2\times10^{-10}\ M$ ، التي اذا تم الوصول اليها أو تجاوزها يبدأ راسب هيدروكسيد الحديد (III) بالظهور في المحلول ، علماً أن K_{sp} لهيدروكسيد الحديد (III) تساوي 5×10^{-38} ؟

الحل /

$$Fe(OH)_3 \rightleftharpoons Fe^{+3} + 3OH^{-}$$

$$K_{sp} = [Fe^{+3}][OH^{-}]^3 \Rightarrow 5\times10^{-38} = (2\times10^{-10})[OH^{-}]^3 \Rightarrow [OH^{-}] = 6.3\times10^{-10}\ mol/L$$

$$[H^{+}] = \frac{K_w}{[OH^{-}]} \Rightarrow [H^{+}] = \frac{1\times10^{-14}}{6.3\times10^{-10}} \Rightarrow [H^{+}] = 1.6\times10^{-5}$$

$$pH = -log[H^{+}] \Rightarrow pH = -log(1.6\times10^{-5}) \Rightarrow pH = 4.8$$

سؤال (3 – 3): ما عدد مليغرامات يودات الباريوم ($M = 487\ g/mol$, $K_{sp} = 1.57\times10^{-9}$) التي يمكن ان تذوب في 150 mL من الماء النقي ؟

الحل /

$$BaI_2 \rightleftharpoons Ba^{+2} + 2I^{-}$$
$$\quad\quad\quad\quad S \quad\quad 2S$$

$$K_{sp} = (2S)^2(S) \Rightarrow 1.57\times10^{-9} = 4S^3 \Rightarrow S = 7.32\times10^{-4}\ mol/L$$

الكتله المولية للملح × الذوبانيه المولاريه = الذوبانيه بدلالة (g/L)

الذوبانيه بدلالة (g/L) $= 7.32\times10^{-4}\ \frac{mol}{L} \times 487\ \frac{g}{mol} \Rightarrow 0.356\ \frac{g}{L}$

$$0.356\ \frac{g}{L}\times 150\ mL \times \frac{1\ L}{1000\ mL} \Rightarrow 0.0534\ g \xrightarrow{\div1000} 53.4\ mg$$

سؤال (3 – 5) : اكمل الفراغات في الجدول الآتي :

الملح	الذوبانيه	K_{sp}	pK_{sp}
Ag_2S	.... mol/L	6.0×10^{-50}	....
MgC_2O_4	.... g/L	....	4.06
Sb_2S_3	1.35×10^{-19} mol/L	....	....
$ZnSO_4$	0.02 g/L	....	....

الحل /

(1) $Ag_2S \rightleftharpoons 2Ag^{+} + S^{-2}$

$2S \quad S$

$K_{sp} = (2S)^2(S) \Rightarrow 6.0 \times 10^{-50} = 4S^3 \Rightarrow S = 2.47 \times 10^{-17}\ mol/L$

$pK_{sp} = -logK_{sp} \Rightarrow pK_{sp} = -log\, 6.0 \times 10^{-50} \Rightarrow 49.22$

(2) $MgC_2O_4 \rightleftharpoons Mg^{+2} + C_2O_4{}^{-2}$

$S \quad S$

$pK_{sp} = 4.06 \Rightarrow K_{sp} = 10^{-4.06} \Rightarrow K_{sp} = 8.7 \times 10^{-5}$

$K_{sp} = (S)(S) \Rightarrow 8.7 \times 10^{-5} = S^2 \Rightarrow S = 9.33 \times 10^{-3}\ mol/L$

(g/L) الذوبانيه بدلالة = الذوبانيه المولاريه × الكتله المولية للملح

(g/L) الذوبانيه بدلالة = $9.33 \times 10^{-3} \frac{mol}{L} \times [24+(2\times12)+(4\times16)] \frac{g}{mol} \Rightarrow 1.04$ g/L

(3) $Sb_2S_3 \rightleftharpoons 2Sb^{+3} + 3S^{-2}$

$2S \quad 3S$

$K_{sp} = (2S)^2(3S)^3 \Rightarrow K_{sp} = 108\, S^5 \Rightarrow K_{sp} = 108 \times (1.35 \times 10^{-19})^5$

$K_{sp} = 4.8 \times 10^{-93}\ mol/L \Rightarrow pK_{sp} = -logK_{sp} \Rightarrow pK_{sp} = -log\, 4.8 \times 10^{-93} \Rightarrow 92.3$

(4) (g/L) الذوبانيه بدلالة = الذوبانيه المولاريه × الكتله المولية للملح

الذوبانيه المولاريه = (الذوبانيه بدلالة (g/L)) / (الكتلة المولية للملح) ⇨ الذوبانيه المولاريه = $\frac{0.02\ \frac{g}{L}}{[65+32+(4\times16)]\frac{g}{mol}} \Rightarrow 1.23 \times 10^{-4}\ mol/L$

$ZnSO_4 \rightleftharpoons Zn^{+2} + SO_4^{-2}$

$S \quad S$

$K_{sp} = (S)(S) \Rightarrow K_{sp} = (1.2 \times 10^{-4})^2 \Rightarrow K_{sp} = 1.52 \times 10^{-8}\ mol/L$

$pK_{sp} = -logK_{sp} \Rightarrow pK_{sp} = -log\, 1.44 \times 10^{-8} \Rightarrow 7.82$

(لن تحرز العلم الا من يطيل درسه)

سؤال (3 – 12) : ماعدد غرامات ملح كرومات الفضة Ag_2CrO_4 (M = 332 g/mol) التي يمكن ان تذوب في 100 mL من الماء المقطر ، علماً ان $K_{sp} = 1.1 \times 10^{-12}$ ؟

الحل /

$$Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{-2}$$
$$\quad\quad 2S \quad\quad S$$

$$K_{sp} = (2S)^2(S) \Rightarrow 1.1 \times 10^{-12} = 4S^3 \Rightarrow S = 6.5 \times 10^{-5}\ mol/L$$

الكتلة المولية للملح × الذوبانية المولاريه = الذوبانية بدلالة (g/L)

$$\text{الذوبانية بدلالة (g/L)} = 6.5 \times 10^{-5}\ \frac{mol}{L} \times 332\ \frac{g}{mol} \Rightarrow 0.0216\ g/L$$

$$0.0216\ \frac{g}{L} \times 100\ mL \times \frac{1\ L}{1000\ mL} \Rightarrow 0.00216\ g$$

سؤال (3 – 15) : احسب الذوبانيه المولاريه S (التركيز المولاري للايونات الناتجه من تفكك الملح عند حالة الاتزان) والذوبانيه بدلالة (g/L) لهيدروكسيد الخارصين $Zn(OH)_2$ (M = 99.4 g/mol) اذا علمت ان : $K_{sp}(Zn(OH)_2) = 1.2 \times 10^{-17}$ ؟

الحل /

$$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{+2} + 2OH^-$$
$$\quad\quad S \quad\quad 2S$$

$$K_{sp} = (2S)^2(S) \Rightarrow 1.2 \times 10^{-17} = 4S^3 \Rightarrow S = 1.44 \times 10^{-6}\ mol/L$$

الكتلة المولية للملح × الذوبانية المولاريه = الذوبانية بدلالة (g/L)

$$\text{الذوبانية بدلالة (g/L)} = 1.44 \times 10^{-6}\ \frac{mol}{L} \times 99.4\ \frac{g}{mol} \Rightarrow 1.43 \times 10^{-4}\ g/L$$

العوامل المؤثرة على الذوبانيه :

(1) تأثير درجة الحراره :

ان عملية ذوبان أي ماده تصاحبها امتصاص طاقه للتغلب على قوى الترابط بين مكونات الماده المذابه والتي تحصل عليها من انتشار أو تميؤ هذه المكونات في الماء وان التغير في حرارة المحلول يعتمد على الفرق بين الطاقه الناتجه والممتصه .

وبشكل عام فأن زيادة درجة الحراره يؤدي الى ذوبانية معظم المواد شحيحة الذوبان ولكن بشكل متفاوت من ماده الى اخرى .

(2) تأثير الأيون المشترك :

يتسبب وجود الايو ن المشترك في انخفاض ذوبانية المواد لأن وجوده يؤدي (حسب قاعدة لوشاتليه) الى توجيه التفاعل بالاتجاه الخلفي للتخلص من الزياده الحاصله في ذلك الايون وبالنتيجه تنخفض الذوبانيه .

(3) تأثير الأُس الهيدروجيني :

تعتمد ذوبانية المواد (التي تحتوي على H^+ أو OH^-) على تركيز ايون الهيدروجين أو الهيدروكسيد المضاف اليها ، مثلاً تزداد ذوبانية هيدروكسيد المغنيسيوم عند اضافة HCl وتقل عند اضافة $NaOH$ ويمكن تفسير ذلك كمايلي :

$$Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{+2} + 2OH^-$$

عند اضافة HCl فأن H^+ الناتجه منه يتحد مع OH^- الملح لتكوين ماء فيختل الاتزان ، ولغرض تعويض النقص الحاصل في OH^- تتفكك جزيئات الملح أي تزداد الذوبانيه .

وعند اضافة $NaOH$ يزداد تركيز OH^- (أيون مشترك) والذي بدوره يتسبب في إزاحة التفاعل بالأتجاه الخلفي ، أي ترسيب الملح فتقل الذوبانيه .

تمرين (3 – 15) : قيمة ثابت حاصل الأذابه لملح فلوريد المغنيسيوم MgF_2 تساوي $K_{sp} = 6.5 \times 10^{-9}$. (أ) احسب الذوبانيه المولاريه لهذا الملح في الماء النقي ، (ب) احسب الذوبانيه المولاريه لهذا الملح في محلول فلوريد الصوديوم NaF (الكتروليت قوي) تركيزه 0.1 mol/L ، ثم قارن النتيجتين ؟

الحل /

(أ)
$$MgF_2 \rightleftharpoons Mg^{+2} + 2F^-$$
$$S \qquad 2S$$
$$K_{sp} = [Mg^{+2}][F^-]^2 \Rightarrow 6.5 \times 10^{-9} = (S)(2S)^2 \Rightarrow S = 1.18 \times 10^{-3}\ mol/L$$

(ب)
$$NaF \rightleftharpoons Na^+ + F^-$$
$$0.1 \qquad 0.1$$
$$MgF_2 \rightleftharpoons Mg^{+2} + 2F^-$$
$$S \qquad 2S$$

أيون مشترك

$$K_{sp} = [Mg^{+2}][F^-]^2 \Rightarrow 6.5 \times 10^{-9} = (S)(2S + 0.1)^2 \Rightarrow 6.5 \times 10^{-9} = (S)(0.1)^2$$

يهمل ($2S$)

$$S = 6.5 \times 10^{-7}\ mol/L$$

نلاحظ ان الذوبانيه بوجود الايون المشترك قد قلت ..... !! ، وهذه نتيجة طبيعيه بسبب فعل الايون المشترك الذي يتسبب وجوده في انخفاض ذوبانية المواد .

تمرين (3 – 16) : احسب ذوبانية هيدروكسيد الخارصين في محلول ثبتت حامضيته عند : (أ) pH = 6 (ب) pH = 9 ، علماً ان $K_{sp}\ Zn(OH)_2 = 1.2 \times 10^{-17}$ ، ثم ناقش النتائج ؟

الحل /

(أ)
$$pH = 6 \Rightarrow [H^+] = 10^{-pH} \Rightarrow [H^+] = 10^{-6}$$
$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} \Rightarrow [OH^-] = \frac{1\times10^{-14}}{10^{-6}} \Rightarrow [OH^-] = 10^{-8}\ mol/L$$
$$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^+ + 2OH^-$$
$$K_{sp} = [Zn^+][OH^-]^2 \Rightarrow 1.2 \times 10^{-17} = [Zn^+](10^{-8})^2 \Rightarrow [Zn^+] = 0.12\ mol/L$$

(ب) $pH = 9 \Rightarrow [H^+] = 10^{-pH} \Rightarrow [H^+] = 10^{-9}$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} \Rightarrow [OH^-] = \frac{1\times10^{-14}}{10^{-9}} \Rightarrow [OH^-] = 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^+ + 2OH^-$$

$$K_{sp} = [Zn^+][OH^-]^2 \Rightarrow 1.2\times10^{-17} = [Zn^+](10^{-5})^2 \Rightarrow [Zn^+] = 1.2\times10^{-7}\ mol/L$$

نلاحظ ان الذوبانيه قلت بمقدار مليون مره عند رفع pH المحلول ، وهذه نتيجة طبيعيه لفعل ال pH ، حيث يتسبب زيادة الpH (زيادة تركيز OH^-) في محاليل الاملاح الحاويه على ايون الهيدروكسيد الى زيادة تركيز تلك الايونات ، وحسب لوشاتليه سوف يتجه التفاعل بالاتجاه الذي يقلل من تأثير تلك الزيادة (بالاتجاه الخلفي) فتقل ذوبانية تلك الاملاح .

سؤال (3 – 9) : ماذوبانية $BaSO_4$ في محلول مائي مشبع منه علماً بأن $K_{sp} = 1\times10^{-10}$ ، وماذوبانيتة بعد اضافة 1 mL من H_2SO_4 تركيزه $10\,M$ الى لتر من المحلول المشبع منه ؟

الحل /

$$BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{+2} + SO_4^{-2}$$
S S

$$K_{sp} = [Ba^{+2}][SO_4^{-2}] \Rightarrow 1\times10^{-10} = (S)^2 \Rightarrow S = 1\times10^{-5}\ mol/L$$

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow 10 \times \frac{1}{1000} = M_2 \times 1 \Rightarrow M_2 = 0.01\ \text{M} = [H_2SO_4]$$

$$BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{+2} + SO_4^{-2}$$
S S

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons 2H^+ + SO_4^{-2}$$
0.01 2(0.01) 0.01

أيون مشترك

$$K_{sp} = [Ba^{+2}][SO_4^{-2}] \Rightarrow 1\times10^{-10} = (S)(S + 0.01) \Rightarrow S = 1\times10^{-8}\ mol/L$$ يهمل

يهمل

سؤال (3 – 11) : احسب الذوبانيه المولاريه (mol/L) والذوبانيه بدلالة (g/L) لملح كبريتات الفضة Ag_2SO_4 (M = 314 g/mol) ، $pK_{sp} = 4.92$ في : (أ) الماء النقي ، (ب) محلول 0.15 M من كبريتات البوتاسيوم K_2SO_4 ؟

الحل /

(أ) $pK_{sp} = 4.92 \Rightarrow K_{sp} = 10^{-4.92} \Rightarrow K_{sp} = 1.2\times10^{-5}$

$$Ag_2SO_4 \rightleftharpoons 2Ag^+ + SO_4^{-2}$$
2S S

$$K_{sp} = (2S)^2(S) \Rightarrow 1.2\times10^{-5} = 4S^3 \Rightarrow S = 1.4\times10^{-2}\ mol/L$$

الذوبانيه بدلالة (g/L) = الذوبانيه المولاريه × الكتله الموليه للملح

الذوبانيه بدلالة (g/L) = $1.4\times10^{-2}\ \frac{mol}{L} \times 314\ \frac{g}{mol} \Rightarrow 4.39$ g/L

(ب)

$$Ag_2SO_4 \rightleftharpoons 2Ag^+ + SO_4^{-2}$$
$$\quad 2S \qquad S$$
$$K_2SO_4 \rightarrow 2K^+ + SO_4^{-2}$$
$$0.15 \qquad 2(0.15) \qquad 0.15$$

أيون مشترك

$$K_{sp} = (2S)^2(S) \Rightarrow 1.2 \times 10^{-5} = (2S)^2(S + 0.15) \Rightarrow S = 4.4 \times 10^{-3}\ mol/L$$

يهمل

(g/L) الذوبانيه بدلالة = الذوبانيه المولاريه × الكتله الموليه للملح

$$\text{(g/L) الذوبانيه بدلالة} = 4.4 \times 10^{-3} \frac{mol}{L} \times 314 \frac{g}{mol} \Rightarrow 1.38\ \ g/L$$

سؤال (3 – 13) : ماذوبانية ملح كرومات الباريوم $BaCrO_4$ في محلول يكون فيه تركيز كلوريد الباريوم $BaCl_2$ (الكتروليت قوي) يساوي 0.1 M ، اذا علمت ان $K_{sp}(BaCrO_4) = 1.2 \times 10^{-10}$ ؟

الحل /

$$BaCrO_4 \rightleftharpoons Ba^{+2} + CrO_4^{-2}$$
$$S \qquad S$$
$$BaCl_2 \rightarrow Ba^{+2} + 2Cl^-$$
$$0.1 \qquad 0.1 \qquad 2(0.1)$$

أيون مشترك

$$K_{sp} = [Ba^{+2}][CrO_4^{-2}] \Rightarrow 1.2 \times 10^{-10} = (S + 0.1)(S) \Rightarrow S = 1.2 \times 10^{-9}\ mol/L$$

يهمل

سؤال (3 – 17) : ان تركيز ايونات الكالسيوم (M = 40 g/mol) في بلازما الدم يساوي 0.1 g/L فأذا كان تركيز ايون الاوكزالات فيه يساوي $1 \times 10^{-7}\ M$ ، هل تتوقع ان تترسب اوكزالات الكالسيوم CaC_2O_4 ، $pK_{sp} = 8.64$ ؟

الحل /

$$pK_{sp} = 8.64 \Rightarrow K_{sp} = 10^{-8.64} \Rightarrow K_{sp} = 2.3 \times 10^{-9}$$
$$0.1 \frac{g}{L} \div 40 \frac{g}{mol} = 2.5 \times 10^{-3}\ mol/L$$
$$CaC_2O_4 \rightleftharpoons Ca^{+2} + C_2O_4^{-2}$$
$$2.5 \times 10^{-3} \qquad 10^{-7}$$
$$[Ca^{+2}][C_2O_4^{-2}] \Rightarrow (2.5 \times 10^{-3})(10^{-7}) \Rightarrow 2.5 \times 10^{-10}$$

بما أن حاصل ضرب تراكيز الايونات الناتجة من تفكك الملح أقل من ثابت حاصل الاذابه له ، إذن لايحصل ترسيب .

سؤال (3 – 19) : محلول يحتوي على ايونات SO_4^{-2} بتركيز $10^{-3}\ mol/L$ وأيونات CO_3^{-2} بتركيز $10^{-4}\ mol/L$ فعند اضافة محلول من كلوريد الباريوم ايهما سيترسب اولاً $BaSO_4$ أم $BaCO_3$ ولماذا علماً ان : $K_{sp}\ BaSO_4 = 1.1 \times 10^{-10}$ ، $K_{sp}\ BaCO_3 = 1.8 \times 10^{-9}$ بدرجة حرارة 25 °C (اهمل الحجم بعد الاضافة) ؟

الحل /

$$BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{+2} + SO_4^{-2}$$

S 10^{-3}

$K_{sp} = (S)(S)$ ⇨ $1.1 \times 10^{-10} = S \times 10^{-3}$ ⇨ $S = 1.1 \times 10^{-7}\ mol/L$

$$BaCO_3 \rightleftharpoons Ba^{+2} + CO_3^{-2}$$

S 10^{-4}

$K_{sp} = (S)(S)$ ⇨ $1.8 \times 10^{-9} = S \times 10^{-4}$ ⇨ $S = 1.8 \times 10^{-5}\ mol/L$

الاستنتاج :

عند اضافة كلوريد الباريوم يتكون ايون مشترك Ba^{+2} يعمل على تقليل ذوبانية كلا المركبين $BaSO_4$ و $BaCO_3$ مما يؤدي ال احتمال ترسيبهما اعتمادا على تركيز الباريوم الناتج ، وبما ان تركيز الباريوم القادم من المركب $BaCO_3$ هو اعلى فانه سيترسب اولاً

سؤال (3 – 20) : الذوبانية المولارية ل $Pb(IO_3)_2$ في محلول 0.1 M من $NaIO_3$ تساوي $2.4 \times 10^{-11}\ mol/L$ احسب الذوبانية المولارية ل $Pb(IO_3)$ في محلول مشبع منه ؟

الحل /

$$Pb(IO_3)_2 \rightleftharpoons Pb^{+2} + 2\,IO_3^{-}$$

S 2S

$$NaIO_3 \rightarrow Na^{+} + IO_3^{-}$$

0.1 0.1 0.1

$K_{sp} = [Pb^{+2}]\,[IO_3^{-}]$ ⇨ $K_{sp} = (S)(2S + 0.1)^{2}$

يهمل ($2S$)

$K_{sp} = (2.4 \times 10^{-11})(0.1)^2$ ⇨ $K_{sp} = 2.4 \times 10^{-13}$

$$Pb(IO_3)_2 \rightleftharpoons Pb^{+2} + 2\,IO_3^{-}$$

S 2S

$K_{sp} = (S)(2S)^{2}$ ⇨ $2.4 \times 10^{-13} = 4S^3$ ⇨ $S = 3.9 \times 10^{-5}\ mol/L$

سؤال (3 – 21) : الاس الهيدروجيني لمحلول مشبع من $Fe(OH)_3$ يساوي 9.5 احسب ذوبانيته في محلول له ثبتت حامضيته عند pH = 10 ؟

الحل /

$$Fe(OH)_3 \rightleftharpoons Fe^{+3} + 3OH^{-}$$

S 3S

$pH = 9.5$ ⇨ $[H^+] = 10^{-pH}$ ⇨ $[H^+] = 10^{-9.5}$ ⇨ $[H^+] = 3.16 \times 10^{-10}$

$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$ ⇨ $[OH^-] = \frac{1\times10^{-14}}{3.16\times10^{-10}}$

$[OH^-] = 3.16 \times 10^{-5}$ mol/L $= 3S$ ⇨ $S = 10^{-5} = [Fe^{+3}]$

$K_{sp} = (S)(3S)^3$ ⇨ $K_{sp} = (10^{-5}) \times (3.16 \times 10^{-5})^{3}$ ⇨ $K_{sp} = 3.2 \times 10^{-19}$

$pH = 10$ ⇨ $[H^+] = 10^{-pH}$ ⇨ $[H^+] = 10^{-10}$ ⇨ $[OH^-] = 10^{-4}$

$K_{sp} = (S)(3S)^3$ ⇨ $3.2 \times 10^{-19} = (S) \times (3.16 \times 10^{-5})^{3}$ ⇨ $S = 3.2 \times 10^{-7}$

ملخص قوانين الأتزان الايوني :

	نوع المحلول	طريقة الحل أو القانون المستخدم
1	الكتروليت قوي (حامض أو قاعدة أو ملح متعادل)	[الأيون] = [الالكتروليت القوي] × عدد مولات الايون
2	حامض ضعيف	قانون ثابت التفكك $K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$ ، ثم التقريب أو الدستور درجة التفكك = $\frac{\text{المتأين}}{\text{الاصلي}}$ ، ٪ للتأين = $\frac{\text{المتأين}}{\text{الاصلي}} \times 100$ ٪
3	قاعدة ضعيفة	قانون ثابت التفكك $K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$ ، ثم التقريب أو الدستور درجة التفكك = $\frac{\text{المتأين}}{\text{الاصلي}}$ ، ٪ للتأين = $\frac{\text{المتأين}}{\text{الاصلي}} \times 100$ ٪
4	الدالة الحامضية pH والدالة القاعدية pOH	$pH = -log\,[H^+] \Rightarrow [H^+] = 10^{-pH}$ $pOH = -log\,[OH^-] \Rightarrow [OH^-] = 10^{-pOH}$ $pH + pOH = 14$
5	العلاقة بين ثوابت التحلل المائي والحاصل الايوني والتفكك	$K_h = \frac{K_w}{K_a}$ ، $K_h = \frac{K_w}{K_b}$
6	محلول بفر يتكون من حامض ضعيف واحد املاحه (ايون مشترك)	$pH = pK_a + \log\frac{[salt]}{[acid]}$
7	محلول بفر يتكون من قاعدة ضعيفة واحد املاحها (ايون مشترك)	$pOH = pK_b + \log\frac{[salt]}{[base]}$
8	محلول بفر (حامض ضعيف واحد املاحه) + حامض قوي	$pH = pK_a + \log\frac{[salt]-[H^+]}{[acid]+[H^+]}$
9	محلول بفر (حامض ضعيف واحد املاحه) + قاعدة قوية	$pH = pK_a + \log\frac{[salt]+[OH^-]}{[acid]-[OH^-]}$
10	محلول بفر (قاعدة ضعيفة واحد املاحها) + حامض قوي	$pOH = pK_b + \log\frac{[salt]+[H^+]}{[base]-[H^+]}$
11	محلول بفر (قاعدة ضعيفة واحد املاحها) + قاعدة قويه	$pOH = pK_b + \log\frac{[salt]-[OH^-]}{[base]+[OH^-]}$
12	ملح شحيح الذوبان	$K_{sp} = S \times S \Rightarrow K_{sp} = S^2$ $K_{sp} = (2S)^2 \times S \Rightarrow K_{sp} = 4S^3$ $K_{sp} = (3S)^3 \times (2S)^2 \Rightarrow K_{sp} = 108\,S^5$

عظَمة عقلك تخلق لك الحساد ، وعظمة قلبك تخلق لك الاصدقاء.

الفصل الرابع : الكيمياء الكهربائيه

تهتم الكيمياء الكهربائيه بدراسة التحولات بين الطاقه الكهربائيه والطاقه الكيميائيه حيث ان بعض التفاعلات تحصل نتيجة امرار تياركهربائي كما تؤدي بعض التفاعلات الى نشوء تيار كهربائي وفي كلا الحالتين تحدث تفاعلات اكسده واختزال .

ومن اهم تطبيقات الكيمياء الكهربائيه هو صناعة البطاريات وعمليات الطلاء الكهربائي .

اعداد التأكسد : هي اعداد موجبه او سالبه او صفر تكتب فوق رمز العنصر او الايون للتعبير عن عدد الالكترونات التي يمكن ان يفقدها او يكتسبها ذلك العنصر او الايون في التفاعل الكيميائي وبدلالتها يمكن التعبير عن تفاعلات التأكسد والاختزال .

القواعد المستخدمه لحساب اعداد التأكسد :

1) العدد التاكسدي للعنصر الحر الغير متحد تساوي صفر مثل : Na , H_2 , P_4

2) العدد التأكسدي للايون احادي الذره = شحنة ذلك الايون : O^{-2} , Fe^{+3} , Li^{+}

3) عدد التأكسد للهيدروجين +1 عدا الهدريدات فهو −1 : NaH , H_2O

4) عدد التأكسد للاوكسجين −2 عدا البيروكسيدات فهو −1 : H_2O_2 , H_2O

5) عدد التأكسد لعناصر الزمره الاولى (Li , Na , K ,) هو +1 والثانيه (Be, Mg, Ca , Ba) هو +2 والثالثة (B, Al, Tl) هو +3

6) عدد التاكسد للهالوجينات (F, Cl, Br, I) هو −1

7) بقية العناصر الغير مذكوره اعلاه فيمكن ايجاد العدد التأكسدي لها حسب القاعدتين :

a) مجموع الاعداد التأكسديه لجميع الذرات في مركب متعادل = صفر

b) مجموع الاعداد التأكسديه لجميع الذرات في الايون =شحنة ذلك الايون

امثله :

$NaCl : (1\times +1) + (1\times -1) = 0$

$H_2PO_4^- : (2\times +1) + (1\times P) + (4\times -2) = -1 \quad \ggg \quad P = +5$

$MnO_4^- : (1\times Mn) + (4\times -2) = -1 \quad \ggg \quad Mn = +7$

$H_2SO_4 : (2\times +1) + (1\times S) + (4\times -2) = 0 \quad \ggg \quad S = +6$

تمرين (1-4) : احسب عدد تأكسد العناصر المشار اليها باللون الاحمر (تحتها خط) في المركبات والايونات الاتيه :

$\underline{Mn}O_4^-$, $K_2\underline{Cr}_2O_7$, $Na\underline{I}O_3$, $H_2\underline{S}O_4$, $H_2\underline{C}O_3$, $H\underline{P}O_4^{-2}$

الحل //

$MnO_4^- : (1\times Mn) + (4\times -2) = -1 \quad \ggg \quad Mn = +7$

$K_2Cr_2O_7 : (2\times +1) + (2\times Cr) + (7\times -2) = 0 \quad \ggg \quad Cr = +6$

$NaIO_3 : (1\times +1) + (1\times I) + (3\times -2) = 0 \quad \ggg \quad I = +6$

$H_2SO_4 : (2\times +1) + (1\times S) + (4\times -2) = 0 \quad \ggg \quad S = +6$

$H_2CO_3 : (2\times +1) + (1\times C) + (3\times -2) = 0 \quad \ggg \quad C = +4$

$HPO_4^{-2} : (1\times +1) + (1\times P) + (4\times -2) = -2 \quad \ggg \quad P = +5$

تفاعلات التأكسد والاختزال :

التأكسد : عباره عن تغير كيميائي تفقد فيه ذره او مجموعه من الذرات الالكترونات يصاحبه زياده في عدد التأكسد لتلك الذره

الاختزال : عباره عن تفاعل كيميائي تكتسب فيه ذره او مجموعه من الذرات الالكترونات يصاحبه نقصان في عدد التأكسد لتلك الذره

مثال توضيحي // في التفاعل الاتي : $2Na + Cl_2 \rightarrow 2NaCl$ وبعد متابعة الاعداد التأكسديه للصوديوم والكلور نلاحظ مايلي :

يعاني الصوديوم اكسده (فقدان الكترونات) $Na \rightarrow Na^+ + e^-$

ويعاني الكلور اختزال (اكتساب الكترونات) $Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$

وللحصول على المعادله العامه للاكسده والاختزال نوازن عدد الالكترونات في كلا معادلتي التأكسد والاختزال اولا ثم نقوم بالجمع الجبري لهما بعد حذف e^- في كلا المعادلتين :

$$2 \times (\ Na \rightarrow Na^+ + \cancel{e^-}\ )$$
$$Cl_2 + \cancel{2e^-} \rightarrow 2Cl^-$$
$$\overline{2Na + Cl \rightarrow 2NaCl}$$

وعلى ضوء ذلك نستنتج مايلي :

1) لايمكن حدوث عملية تأكسد دون حدوث عملية اختزال مرافقه لها
2) عدد الالكترونات المفقوده = عدد الالكترونات المكتسبه
3) نحصل على التفاعل العام من جمع معادلتي نصف التفاعل للتأكسد والاختزال بعد حذف e^- من كلا الطرفين
4) معرفة اعداد التأكسد يدلنا على نوع التفاعل من خلال متابعة التغيرات في اعداد التأكسد للعناصر الداخله في التفاعل
5) في تفاعل الاكسده تكتب e^- في النواتج اما في تفاعل الاختزال فتكتب e^- في المتفاعلات .

تمرين (4-2) : حدد الذرات التي تعاني تأكسدا وتلك التي تعاني اختزالا في التفاعلات الاتيه مع كتابة انصاف التفاعل للتأكسد والاختزال :

① $Zn + Cu^{+2} \rightarrow Zn^{+2} + Cu$ ② $Mg + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2$

الحل /

① نلاحظ ان الخارصين Zn قد تحول عدده التأكسدي من صفر الى +2 اي انه عانى فقدان $2e^-$ (تأكسد) بينما تحول العدد التأكسدي للنحاس Cu^{+2} من +2 الى صفر اي انه عانى اكتساب $2e^-$ (اختزل) وتكتب معادلتي انصاف التفاعل كما يلي :

$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^-$ (اكسده)

$Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu$ (اختزال)

② نلاحظ ان المغنيسيوم قد تحول عدده التأكسدي من صفر الى +2 اي انه عانى فقدان $2e^-$ (تأكسد) بينما تحول العدد التأكسدي للهيدروجين من +1 الى صفر اي انه عانى اكتساب $2e^-$ (اختزل) وتكتب معادلتي انصاف التفاعل كما يلي :

$Mg \rightarrow Mg^{+2} + 2e^-$ (اكسده)

$2H^{+1} + 2e^- \rightarrow H_2$ (اختزال)

واجب : في التفاعلات الاتيه بين ايهما تفاعل اكسده او تفاعل اختزال ولماذا ثم اكتب معادلات انصاف التفاعل للتأكسد والاختزال :

$$PCl_5 + 4H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 5HCl$$

$$Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + Energy$$

$$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$$

$$4Fe + 3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + Energy$$

العوامل المؤكسده والعوامل المختزله :

العامل المؤكسد : هو الماده التي لها القدره على اكسدة ماده اخرى وهو يعاني اختزال نتيجة اكتسابه الالكترونات ويقل عدد تأكسده

العامل المختزل : هو الماده التي لها القدره على اختزال ماده اخرى وهو يعاني اكسده نتيجة فقدانه الالكترونات ويزداد عدد تأكسده

مثال توضيحي :

يتفاعل النحاس مع حامض النتريك حسب المعادله الاتيه حدد العامل المؤكسد والعامل المختزل :

$$Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

ولتحديد العامل المؤكسد والعامل المختزل فاننا نتتبع التغيرات الحاصله على العدد التأكسدي للنحاس والنتروجين حيث نجد ان النحاس عانى اكسده (فقد الكترونين) لذلك فهو العامل المختزل بينما نجد ان النتروجين عانى اختزال (اكتسب الكترون واحد) لذلك فهو العامل المؤكسد .

ملاحظه: لانتتبع التغيرات في الاعداد التأكسديه على الجذور المعروفه لانها لاتتغير ولكن يمكن متابعة العدد التأكسدي للذرات الموجوده ضمن الجذر مثل : SCN^- , $C_2O_4^{-2}$, CO_3^{-2} , PO_4^{-3} , SO_4^{-2} , NO_2^- , NO_3^-

تمرين (3-4) : حدد العامل المؤكسد والعامل المختزل في كل من التفاعلات الاتيه:

① $2C + O_2 \rightarrow 2CO$ ② $Mg + Cl_2 \rightarrow MgCl_2$ ③ $Mg + Fe^{+2} \rightarrow Mg^{+2} + Fe$

الحل :

① $2C \rightarrow 2C^{+2} + 4e^-$ عامل مختزل (عانى اكسده)

$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{-2}$ عامل مؤكسد (عانى اختزال)

② $Mg \rightarrow Mg^{+2} + 2e^-$ عامل مختزل (عانى اكسده)

$Cl_2 + 2e^- \rightarrow Cl_2^{-2}$ عامل مؤكسد (عانى اختزال)

③ $Mg \rightarrow Mg^{+2} + 2e^-$ عامل مختزل (عانى اكسده)

$Fe^{+2} + 2e^- \rightarrow Fe$ عامل مؤكسد (عانى اختزال)

إثرائي : حدد العامل المؤكسد والعامل المختزل في التفاعل الاتي :

$$AgNO_2 + Cl_2 + 2KOH \rightarrow AgNO_3 + 2KCl + 2H_2O$$

الحل :

يفضل كتابة الاعداد التأكسديه فوق كل عنصر في طرفي المعادله لكي يتبين لنا هل عانى العنصر اكسده ام اختزال وكما يلي :

$$Ag^{+1}N^{+3}O_2^{-2} + Cl^0{}_2 + 2K^{+1}O^{-2}H^{+1} \rightarrow Ag^{+1}N^{+5}O_3^{-2} + 2K^{+1}Cl^{-1} + 2H_2^{+1}O^{-2}$$

نلاحظ ان العناصر التي عانت تغيرا في اعدادها التاكسديه هي الكلور والنتروجين فقط حيث ان الكلور عانى اختزال (فهو عامل مؤكسد) والنتروجين عانى اكسده (وهو عامل مختزل) :

$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^{-1}$ عانى اختزال (عامل مؤكسد)

$N^{+3} \rightarrow N^{+5} + 2e^-$ عانى اكسده (عامل مختزل)

إثرائي :: اي تفاعل هو تفاعل اكسده–اختزال ولماذا :

1) $Al_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2AlCl_3 + 3H_2O$
2) $2Na + Cl_2 \rightarrow 2NaCl$
3) $2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$
4) $SiBr_4 + 3H_2O \rightarrow H_2SiO_3 + 4HBr$
5) $Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu$

الحل /

يفضل كتابة الاعداد التأكسديه فوق كل عنصر في طرفي المعادله لكي يتبين لنا هل عانى العنصر اكسده ام اختزال وكما يلي :

1) $Al_2^{+3}O_3^{-2} + 6H^{+1}Cl^{-1} \rightarrow 2Al^{+3}Cl_3^{-1} + 3H_2^{+1}O^{-2}$

ليس تفاعل اكسده–اختزال لعدم وجود تغيرات في الاعداد التأكسديه لجميع العناصر 0

2) $2Na^0 + Cl_2^0 \rightarrow 2Na^{+1}Cl^{-1}$

تفاعل اكسده– اختزال حيث يعاني الصوديوم اكسده ويعاني الكلور اختزال

3) $K^{+1}Cl^{+5}O_3^{-2} \rightarrow 2K^{+1}Cl^{-1} + 3O_2^0$

تفاعل اكسده–اختزال حيث يعاني الاوكسجين اكسده ويعاني الكلور اختزال

4) $Si^{+4}Br_4^{-1} + 3H_2^{+1}O^{-2} \rightarrow H_2^{+1}Si^{+4}O_3^{-2} + 4H^{+1}Br^{-1}$

ليس تفاعل اكسده–اختزال لعدم وجود تغيرات في الاعداد التأكسديه لجميع العناصر 0

5) $Zn^0 + Cu^{+2}S^{+6}O_4^{-2} \rightarrow Zn^{+2}S^{+6}O_4^{-2} + Cu^0$

تفاعل اكسده–اختزال حيث يعاني الزنك اكسده ويعاني النحاس اختزال

التاكسد والاختزال الذاتي :

هو تفاعل يمكن ان يحدث فيه تفاعلات التاكسد والاختزال لنفس الذرة مثل :

$$Br_2 + 2OH^- \rightarrow BrO^- + Br^- + H_2O^-$$

حيث تتأكسد جزيئة Br_2 الى BrO^- ويتغير عدده التأكسدي من صفر الى +1 :

$$Br_2 \rightarrow BrO^-$$

وتختزل جزيئة Br_2 الى Br^- ويتغير عدده التأكسدي من صفر الى −1 :

$$Br_2 \rightarrow Br^-$$

تمرين (4-4) : هل يحتاج حدوث انصاف التفاعلات الاتية لعامل مؤكسد ام مختزل ولماذا ؟

أ – $Mg \rightarrow Mg^{+2} + 2e^-$

ب – $Ce^{+4} + e^- \rightarrow Ce^{+3}$

ج – $4H^+ + O_2 + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

الحل /

أ – يعاني المغنيسيوم عملية فقدان الكترونات (اكسدة) لذلك فان حدوث نصف التفاعل يحتاج الى عامل مؤكسد

ب – يعاني السيلينيوم عملية اكتساب الكترونات (اختزال) لذلك فان حدوث نصف التفاعل يحتاج الى عامل مختزل

ج – في هذا التفاعل يعاني الاوكسجين عملية اختزال

تمرين (4-5) : اكتب معادلات نصفي التفاعل في التفاعلات الآتية:

أ – $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + 2O_2$

ب – $Cl_2 + 2OH^- \rightarrow Cl^- + ClO^- + H_2O$

الحل /

أ – نصف تفاعل الاكسدة $2H_2O_2 \rightarrow 2O_2 + 2e^-$

نصف تفاعل الاختزال $2H_2O_2 + 2e^- \rightarrow 2H_2O$

ب – نصف تفاعل الاكسدة $Cl_2 \rightarrow ClO^- + 2e^-$

نصف تفاعل الاختزال $Cl_2 + 2e^- \rightarrow Cl^-$

موازنة معادلات التاكسد والاختزال:

ومن اهم الطرائق التي تفيد في موازنة المعادلات هي :

1 – طريقة المحاولة والخطأ .

2 – طريقة نصف التفاعل.

3 – طريقة موازنة المعادلات بوسط حامضي.

4 – طريقة موازنة المعادلات بوسط قاعدي.

اولاً) طريقة نصف التفاعل Half- Reaction Method:

1 – يقسم التفاعل الى نصفي تفاعل الاكسدة والاختزال من خلال تعيين اعداد التأكسد .

2 – نوازن كل نصف تفاعل من حيث اعداد الذرات (تحقيق قانون حفظ الكتلة)

3 – نوازن كل نصف تفاعل من حيث الشحنة بأضافة الالكترونات للطرف المناسب (قانون حفظ الشحنة)

4 – نساوي بين عدد e^- المفقودة في نصف تفاعل الاكسدة مع عدد e^- المكتسبه في نصف تفاعل الاختزال

5 – نجمع المعادلتين بعد حذف عدد الالكترونات والناتج يمثل المعادلة الاساسية للتفاعل الموزونة.

ملاحظة : قد يتسائل الطالب ان بالامكان موازنة المعادلة مباشرةً بدون هذه الخطوات ؟ والجواب ان ذلك صحيحاً ولكن ليس في كل الحالات ، بينما الخطوات السابقة تنطبق على جميع الحالات .

تمرين (4 - 6) : زن المعادلات الاتية بطريقة نصفي التفاعل :

1 - $Al + Hg_2^{+2} \rightarrow Al^{+3} + Hg$

2 - $O^{-2} + Cl^{+5} \rightarrow O_2 + Cl^-$

3 - $Fe^{+3} + Sn^{+2} \rightarrow Fe^{+2} + Sn^{+4}$

الحل /

① $Al + Hg_2^{+2} \rightarrow Al^{+3} + Hg$

1 – نقسم التفاعل الى نصفي التفاعل :

$Al \rightarrow Al^{+3}$ (اكسدة)

$Hg_2^{+2} \rightarrow Hg$ (اختزال)

2 – نوازن عدد الذرات :

$Al \rightarrow Al^{+3}$ (اكسدة)

$Hg_2^{+2} \rightarrow 2\,Hg$ (اختزال)

3 – نوازن الشحنات باضافة الالكترونات للطرف المناسب :

$Al \rightarrow Al^{+3} + 3\,e^-$ (اكسدة)

$Hg_2^{+2} + 2e^- \rightarrow 2\,Hg$ (اختزال)

4 – نساوي عدد الالكترونات المكتسبة مع المفقودة :

$2 \times [\,Al \rightarrow Al^{+3} + 3\,e^-\,]$ (اكسدة)

$3 \times [\,Hg_2^{+2} + 2e^- \rightarrow 2\,Hg\,]$ (اختزال)

5 – نجمع المعادلتين بعد حذف الالكترونات للحصول على المعادلة المتوازنة المطلوبة :

$2 \times [\,Al \rightarrow Al^{+3} + \cancel{3e^-}\,]$ (اكسدة)

$3 \times [\,Hg_2^{+2} + \cancel{2e^-} \rightarrow 2\,Hg\,]$ (اختزال)

$2\,Al + 3\,Hg_2^{+2} \rightarrow 2\,Al^{+3} + 6\,Hg$

② $O^{-2} + Cl^{+5} \rightarrow O_2 + Cl^{-}$

1 – نقسم التفاعل الى نصفي التفاعل :

$O^{-2} \rightarrow O_2$ (اكسدة)

$Cl^{+5} \rightarrow Cl^{-}$ (اختزال)

2 – نوازن عدد الذرات :

$2\,O^{-2} \rightarrow O_2$ (اكسدة)

$Cl^{+5} \rightarrow Cl^{-}$ (اختزال)

3 – نوازن الشحنات باضافة الالكترونات للطرف المناسب :

$2\,O^{-2} \rightarrow O_2 + 4\,e^{-}$ (اكسدة)

$Cl^{+5} + 4\,e^{-} \rightarrow Cl^{-}$ (اختزال)

4 – نساوي عدد الالكترونات المكتسبة مع المفقودة : ⇦ (متساوية اصلاً)

$2\,O^{-2} \rightarrow O_2 + 4\,e^{-}$ (اكسدة)

$Cl^{+5} + 4\,e^{-} \rightarrow Cl^{-}$ (اختزال)

5– نجمع المعادلتين بعد حذف الالكترونات للحصول على المعادلة المتوازنة المطلوبة :

$2\,O^{-2} \rightarrow O_2 + \cancel{4e^{-}}$ (اكسدة)

$Cl^{+5} + \cancel{4e^{-}} \rightarrow Cl^{-}$ (اختزال)

$2\,O^{-2} + Cl^{+5} \rightarrow O_2 + Cl^{-}$

③ $Fe^{+3} + Sn^{+2} \rightarrow Fe^{+2} + Sn^{+4}$

1 – نقسم التفاعل الى نصفي التفاعل :

$Sn^{+2} \rightarrow Sn^{+4}$ (اكسدة)

$Fe^{+3} \rightarrow Fe^{+2}$ (اختزال)

2 – نوازن عدد الذرات : ⇦ (متوازنة اصلاً)

$Sn^{+2} \rightarrow Sn^{+4}$ (اكسدة)

$Fe^{+3} \rightarrow Fe^{+2}$ (اختزال)

3 – نوازن الشحنات باضافة الالكترونات للطرف المناسب :

$Sn^{+2} \rightarrow Sn^{+4} + 2e^{-}$ (اكسدة)

$Fe^{+3} + e^{-} \rightarrow Fe^{+2}$ (اختزال)

4 – نساوي عدد الالكترونات المكتسبة مع المفقودة :

$Sn^{+2} \rightarrow Sn^{+4} + 2e^{-}$ (اكسدة)

$2 \times [\ Fe^{+3} + e^- \rightarrow Fe^{+2}\ ]$ (اختزال)

5 – نجمع المعادلتين بعد حذف الالكترونات للحصول على المعادلة المتوازنة المطلوبة :

$Sn^{+2} \rightarrow Sn^{+4} + \cancel{2e^-}$ (اكسدة)

$2 \times [\ Fe^{+3} + \cancel{e^-} \rightarrow Fe^{+2}\ ]$ (اختزال)

$Sn^{+2} + 2\,Fe^{+3} \rightarrow Sn^{+4} + 2\,Fe^{+2}$

سؤال (32-4) : زن المعادلات الاتية بطريقة نصفي التفاعل :

1 - $H^+ + Zn \rightarrow H_2 + Zn^{+2}$

2 - $Fe^{+2} + Cl_2 \rightarrow Fe^{+3} + Cl^-$

3 - $Au^{+3} + Cu \rightarrow Au + Cu^{+2}$

الحل /

① $H^+ + Zn \rightarrow H_2 + Zn^{+2}$

1 – نقسم التفاعل الى نصفي التفاعل :

$Zn \rightarrow Zn^{+2}$ (اكسدة)

$H^+ \rightarrow H_2$ (اختزال)

2 – نوازن عدد الذرات : ⇦ (متوازنة اصلاً)

$Zn \rightarrow Zn^{+2}$ (اكسدة)

$H^+ \rightarrow H_2$ (اختزال)

3 – نوازن الشحنات باضافة الالكترونات للطرف المناسب :

$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2\,e^-$ (اكسدة)

$H^+ + e^- \rightarrow H_2$ (اختزال)

4 – نساوي عدد الالكترونات المكتسبة مع المفقودة :

$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2\,e^-$ (اكسدة)

$2 \times [H^+ + e^- \rightarrow H_2]$ (اختزال)

5 – نجمع المعادلتين بعد حذف الالكترونات للحصول على المعادلة المتوازنة المطلوبة :

$Zn \rightarrow Zn^{+2} + \cancel{2}\cancel{e^-}$ (اكسدة)

$2 \times [H^+ + \cancel{e^-} \rightarrow H_2]$ (اختزال)

$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{+2} + 2H_2$

② $Fe^{+2} + Cl_2 \rightarrow Fe^{+3} + Cl^-$

1 – نقسم التفاعل الى نصفي التفاعل :

$Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3}$ (اكسدة)

$Cl_2 \rightarrow Cl^-$ (اختزال)

2 – نوازن عدد الذرات :

$Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3}$ (اكسدة)

$Cl_2 \rightarrow 2\,Cl^-$ (اختزال)

3 – نوازن الشحنات باضافة الالكترونات للطرف المناسب :

$Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + e^-$ (اكسدة)

$Cl_2 + 2\,e^- \rightarrow 2\,Cl^-$ (اختزال)

4 – نساوي عدد الالكترونات المكتسبة مع المفقودة :

$2 \times [Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + e^-]$ (اكسدة)

$Cl_2 + 2\,e^- \rightarrow 2\,Cl^-$ (اختزال)

5– نجمع المعادلتين بعد حذف الالكترونات للحصول على المعادلة المتوازنة المطلوبة :

$2 \times [Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + \cancel{e^-}]$ (اكسدة)

$Cl_2 + \cancel{2}\,\cancel{e^-} \rightarrow 2\,Cl^-$ (اختزال)

$$2\,Fe^{+2} + Cl_2 \rightarrow 2Fe^{+3} + 2\,Cl^-$$

③ $Au^{+3} + Cu \rightarrow Au + Cu^{+2}$

1 – نقسم التفاعل الى نصفي التفاعل :

$Cu \rightarrow Cu^{+2}$ (اكسدة)

$Au^{+3} \rightarrow Au$ (اختزال)

2 – نوازن عدد الذرات : ⇦ (متوازنة اصلاً)

$Cu \rightarrow Cu^{+2}$ (اكسدة)

$Au^{+3} \rightarrow Au$ (اختزال)

3 – نوازن الشحنات باضافة الالكترونات للطرف المناسب :

$Cu \rightarrow Cu^{+2} + 2e^-$ (اكسدة)

$Au^{+3} + 3e^- \rightarrow Au$ (اختزال)

4 – نساوي عدد الالكترونات المكتسبة مع المفقودة :

$3 \times [Cu \rightarrow Cu^{+2} + 2e^-]$ (اكسدة)

$2 \times [Au^{+3} + 3e^- \rightarrow Au]$ (اختزال)

5 – نجمع المعادلتين بعد حذف الالكترونات للحصول على المعادلة المتوازنة المطلوبة :

$3 \times [Cu \rightarrow Cu^{+2} + 2e^{-}]$ (اكسدة)

$2 \times [Au^{+3} + 3e^{-} \rightarrow Au]$ (اختزال)

$3Cu + 2Au^{+3} \rightarrow 3Cu^{+2} + 2Au$

ثانياً) طريقة نصف التفاعل بوسط حامضي :

1 – يقسم التفاعل الى نصفي تفاعل الاكسدة والاختزال من خلال تعيين اعداد التأكسد .

2– نوازن كل نصف تفاعل من حيث اعداد الذرات (عدا ذرات H و O)

3 – نوازن ذرات الاوكسجين بأضافة جزيئات الماء بعدد ذرات الاوكسجين

4 – نوازن ذرات الهيدروجين بأضافة أيونات الهيدروجين H^{+}

5 – نوازن كل نصف تفاعل من حيث الشحنة بأضافة الالكترونات للطرف المناسب

6 – نساوي بين عدد e^{-} المفقودة في نصف تفاعل الاكسدة مع عدد e^{-} المكتسبه في نصف تفاعل الاختزال

7– نجمع المعادلتين بعد حذف الالكترونات (وأختصار البروتونات وجزيئات الماء إن امكن ذلك) .

والناتج يمثل المعادلة الاساسية للتفاعل الموزونة .

تمرين (4 - 7) : زن انصاف التفاعلات الاتية في وسط حامضي :

1 - $NO_3^{-} \rightarrow HNO_2$
2 - $MnO_4^{-} \rightarrow Mn^{+2}$
3 - $Cr_2O_7^{-2} \rightarrow Cr$

الحل /

① $NO_3^{-} \rightarrow HNO_2$

1– نوازن عدد الذرات (عدا ذرات H و O) : ⇦ (ذرات N متوازنة اصلاً)

$NO_3^{-} \rightarrow HNO_2$

2 – نوازن ذرات الاوكسجين بأضافة جزيئات الماء بعدد ذرات الاوكسجين:

$NO_3^{-} \rightarrow HNO_2 + H_2O$

3 – نوازن ذرات الهيدروجين بأضافة أيونات الهيدروجين H^{+} :

$NO_3^{-} + 3H^{+} \rightarrow HNO_2 + H_2O$

4 – نوازن نصف التفاعل من حيث الشحنة بأضافة الالكترونات للطرف المناسب :

$NO_3^{-} + 3H^{+} + 2e^{-} \rightarrow HNO_2 + H_2O$

② $MnO_4^{-} \rightarrow Mn^{+2}$

1 – نوازن عدد الذرات (عدا ذرات H و O) : ⇦ (ذرات N متوازنة اصلاً)

$MnO_4^{-} \rightarrow Mn^{+2}$

2 – نوازن ذرات الاوكسجين بأضافة جزيئات الماء بعدد ذرات الاوكسجين:

$MnO_4^- \rightarrow Mn^{+2} + 4H_2O$

3 – نوازن ذرات الهيدروجين بأضافة أيونات الهيدروجين H^+ :

$MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{+2} + 4H_2O$

4 – نوازن نصف التفاعل من حيث الشحنة بأضافة الالكترونات للطرف المناسب :

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{+2} + 4H_2O$

③ $Cr_2O_7^{-2} \rightarrow Cr$

1– نوازن عدد الذرات (عدا ذرات H و O) : ⇦ (ذرات N متوازنة اصلاً)

$Cr_2O_7^{-2} \rightarrow 2Cr$

2 – نوازن ذرات الاوكسجين بأضافة جزيئات الماء بعدد ذرات الاوكسجين:

$Cr_2O_7^{-2} \rightarrow 2Cr + 7H_2O$

3 – نوازن ذرات الهيدروجين بأضافة أيونات الهيدروجين H^+ :

$Cr_2O_7^{-2} + 14H^+ \rightarrow 2Cr + 7H_2O$

4 – نوازن نصف التفاعل من حيث الشحنة بأضافة الالكترونات للطرف المناسب :

$Cr_2O_7^{-2} + 14H^+ + 12e^- \rightarrow 2Cr + 7H_2O$

تمرين (4 - 8) : زن المعادلات الاتية بطريقة نصف التفاعل في وسط حامضي :

1 - $BiO_3^- + Mn^{+2} \rightarrow Bi^{+3} + MnO_4^-$

2 - $ICl \rightarrow IO_3^- + I_2 + Cl^-$

3 - $S^{-2} + NO_3^- \rightarrow SO_4^{-2} + NO_2$

الحل /

① $BiO_3^- + Mn^{+2} \rightarrow Bi^{+3} + MnO_4^-$

1– نقسم التفاعل الى نصفي التفاعل :

$Mn^{+2} \rightarrow MnO_4^-$ (اكسدة)

$BiO_3^- \rightarrow Bi^{+3}$ (اختزال)

2 – نوازن عدد الذرات (عدا ذرات H و O) : ⇦ (متوازنة اصلاً)

$Mn^{+2} \rightarrow MnO_4^-$ (اكسدة)

$BiO_3^- \rightarrow Bi^{+3}$ (اختزال)

3 – نوازن ذرات الاوكسجين بأضافة جزيئات الماء بعدد ذرات الاوكسجين :

$Mn^{+2} + 4H_2O \rightarrow MnO_4^-$ (اكسدة)

$BiO_3^- \rightarrow Bi^{+3} + 3H_2O$ (اختزال)

4 – نوازن ذرات الهيدروجين بأضافة أيونات الهيدروجين H^+ :

$Mn^{+2} + 4H_2O \rightarrow MnO_4^- + 8H^+$ (اكسدة)

$BiO_3^- + 6H^+ \rightarrow Bi^{+3} + 3H_2O$ (اختزال)

5 – نوازن كل نصف تفاعل من حيث الشحنة بأضافة الالكترونات للطرف المناسب :

$Mn^{+2} + 4H_2O \rightarrow MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$ (اكسدة)

$BiO_3^- + 6H^+ + 2e^- \rightarrow Bi^{+3} + 3H_2O$ (اختزال)

6 – نساوي بين عدد e^- المفقودة في نصف تفاعل الاكسدة مع عدد e^- المكتسبه في نصف تفاعل الاختزال :

$2\times[Mn^{+2} + 4H_2O \rightarrow MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-]$ (اكسدة)

$5\times[BiO_3^- + 6H^+ + 2e^- \rightarrow Bi^{+3} + 3H_2O]$ (اختزال)

7 – نجمع المعادلتين بعد حذف المتشابهات للحصول على المعادلة المتوازنة المطلوبة :

$2\times[Mn^{+2} + 4\cancel{H_2}O \rightarrow MnO_4^- + \cancel{8H^+} + \cancel{5e^-}]$ (اكسدة)

$5\times[BiO_3^- + \cancel{6H^+} + \cancel{2e^-} \rightarrow Bi^{+3} + 3\cancel{H_2}O]$ (اختزال)

$2Mn^{+2} + 5BiO_3^- + 14H^+ \rightarrow 2MnO_4^- + 5Bi^{+3} + 7H_2O$

② $ICl \rightarrow IO_3^- + I_2 + Cl^-$

1 – نقسم التفاعل الى نصفي التفاعل :

$ICl \rightarrow IO_3^- + Cl^-$ (اكسدة)

$ICl \rightarrow I_2 + Cl^-$ (اختزال)

2 – نوازن عدد الذرات (عدا ذرات H و O) :

$ICl \rightarrow IO_3^- + Cl^-$ (اكسدة)

$2ICl \rightarrow I_2 + 2Cl^-$ (اختزال)

3 – نوازن ذرات الاوكسجين بأضافة جزيئات الماء بعدد ذرات الاوكسجين :

$ICl + 3H_2O \rightarrow IO_3^- + Cl^-$ (اكسدة)

$2ICl \rightarrow I_2 + 2Cl^-$ (اختزال)

4 – نوازن ذرات الهيدروجين بأضافة أيونات الهيدروجين H^+ :

$ICl + 3H_2O \rightarrow IO_3^- + Cl^- + 6H^+$ (اكسدة)

$2ICl \rightarrow I_2 + 2Cl^-$ (اختزال)

5 – نوازن كل نصف تفاعل من حيث الشحنة بأضافة الالكترونات للطرف المناسب :

$ICl + 3H_2O \rightarrow IO_3^- + Cl^- + 6H^+ + 4e^-$ (اكسدة)

$2ICl + 2e^- \rightarrow I_2 + 2Cl^-$ (اختزال)

6 – نساوي بين عدد e^- المفقودة في نصف تفاعل الاكسدة مع عدد e^- المكتسبه في نصف تفاعل الاختزال :

$ICl + 3H_2O \rightarrow IO_3^- + Cl^- + 6H^+ + 4e^-$ (اكسدة)

$2\times[2ICl + 2e^- \rightarrow I_2 + 2Cl^-]$ (اختزال)

7 – نجمع المعادلتين بعد حذف الالكترونات للحصول على المعادلة المتوازنة المطلوبة :

$ICl + 3H_2O \rightarrow IO_3^- + Cl^- + 6H^+ + 4e^-$ (اكسدة)

$2 \times [2ICl + 2e^- \rightarrow I_2 + 2Cl^-]$ (اختزال)

$5ICl + 3H_2O \rightarrow IO_3^- + 6H^+ + 2I_2 + 5Cl^-$

③ $S^{-2} + NO_3^- \rightarrow SO_4^{-2} + NO_2$

1 – نقسم التفاعل الى نصفي التفاعل :

$S^{-2} \rightarrow SO_4^{-2}$ (اكسدة)

$NO_3^- \rightarrow NO_2$ (اختزال)

2 – نوازن عدد الذرات (عدا ذرات H و O) : (⇦ متوازنة اصلاً)

$S^{-2} \rightarrow SO_4^{-2}$ (اكسدة)

$NO_3^- \rightarrow NO_2$ (اختزال)

3 – نوازن ذرات الاوكسجين بأضافة جزيئات الماء بعدد ذرات الاوكسجين :

$S^{-2} + 4H_2O \rightarrow SO_4^{-2}$ (اكسدة)

$NO_3^- \rightarrow NO_2 + H_2O$ (اختزال)

4 – نوازن ذرات الهيدروجين بأضافة أيونات الهيدروجين H^+ :

$S^{-2} + 4H_2O \rightarrow SO_4^{-2} + 8H^+$ (اكسدة)

$NO_3^- + 2H^+ \rightarrow NO_2 + H_2O$ (اختزال)

5 – نوازن كل نصف تفاعل من حيث الشحنة بأضافة الالكترونات للطرف المناسب :

$S^{-2} + 4H_2O \rightarrow SO_4^{-2} + 8H^+ + 8e^-$ (اكسدة)

$NO_3^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow NO_2 + H_2O$ (اختزال)

6 – نساوي بين عدد e^- المفقودة في نصف تفاعل الاكسدة مع عدد e^- المكتسبه في نصف تفاعل الاختزال :

$S^{-2} + 4H_2O \rightarrow SO_4^{-2} + 8H^+ + 8e^-$ (اكسدة)

$4 \times [NO_3^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow NO_2 + H_2O]$ (اختزال)

7 – نجمع المعادلتين بعد حذف الالكترونات (واختصار المركبات المتشابهه) للحصول على المعادلة المتوازنة المطلوبة :

$S^{-2} + 4H_2O \rightarrow SO_4^{-2} + 8H^+ + 8e^-$ (اكسدة)

$4 \times [NO_3^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow NO_2 + H_2O]$ (اختزال)

$S^{-2} + 3H_2O + 4NO_3^- \rightarrow SO_4^{-2} + 4NO_2$

سؤال (4-33) : زن المعادلات الاتية بطريقة نصفي التفاعل بوسط حامضي:

1 - $H_2O_2 + ClO_3^- \rightarrow H_2O + ClO_4^-$

2 - $[Fe(CN)_6]^{-3} + CN^- \rightarrow CNO^- + [Fe(CN)_6]^{-4}$

3 - $Zn + NO_3^- \rightarrow Zn^{+2} + NH_4^+$

4 - $IO_3^- + HSO_3^- \rightarrow SO_4^{-2} + I_2$

الحل /

① $H_2O_2 + ClO_3^- \rightarrow H_2O + ClO_4^-$

1– نقسم التفاعل الى نصفي التفاعل :

$ClO_3^- \rightarrow ClO_4^-$ (اكسدة)

$H_2O_2 \rightarrow H_2O$ (اختزال)

2 – نوازن عدد الذرات (عدا ذرات H و O) : (⇦ متوازنة اصلاً)

$ClO_3^- \rightarrow ClO_4^-$ (اكسدة)

$H_2O_2 \rightarrow H_2O$ (اختزال)

3– نوازن ذرات الاوكسجين بأضافة جزيئات الماء بعدد ذرات الاوكسجين :

$ClO_3^- + H_2O \rightarrow ClO_4^-$ (اكسدة)

$H_2O_2 \rightarrow H_2O + H_2O$ (اختزال)

4 – نوازن ذرات الهيدروجين بأضافة أيونات الهيدروجين H^+ :

$ClO_3^- + H_2O \rightarrow ClO_4^- + 2H^+$ (اكسدة)

$H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow H_2O + H_2O$ (اختزال)

5 – نوازن كل نصف تفاعل من حيث الشحنة بأضافة الالكترونات للطرف المناسب :

$ClO_3^- + H_2O \rightarrow ClO_4^- + 2H^+ + 2e^-$ (اكسدة)

$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O + H_2O$ (اختزال)

6 – نساوي بين عدد e^- المفقودة في نصف تفاعل الاكسدة مع عدد e^- المكتسبه في نصف تفاعل الاختزال : ⇦ (متساوية اصلاً)

$ClO_3^- + H_2O \rightarrow ClO_4^- + 2H^+ + 2e^-$ (اكسدة)

$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O + H_2O$ (اختزال)

7 – نجمع المعادلتين بعد حذف المتشابهات للحصول على المعادلة المتوازنة المطلوبة :

$ClO_3^- + \cancel{H_2O} \rightarrow ClO_4^- + \cancel{2H^+} + \cancel{2e^-}$ (اكسدة)

$H_2O_2 + \cancel{2H^+} + \cancel{2e^-} \rightarrow H_2O + \cancel{H_2O}$ (اختزال)

$ClO_3^- + H_2O_2 \rightarrow ClO_4^- + H_2O$

② $[Fe(CN)_6]^{-3} + CN^- \rightarrow CNO^- + [Fe(CN)_6]^{-4}$

1 – نقسم التفاعل الى نصفي التفاعل :

$CN^- \rightarrow CNO^-$ (اكسدة)

$[Fe(CN)_6]^{-3} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{-4}$ (اختزال)

2 – نوازن عدد الذرات (عدا ذرات H و O) : ⇦ (متوازنة اصلا)

$CN^- \rightarrow CNO^-$ (اكسدة)

$[Fe(CN)_6]^{-3} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{-4}$ (اختزال)

3 – نوازن ذرات الاوكسجين بأضافة جزيئات الماء بعدد ذرات الاوكسجين :

$CN^- + H_2O \rightarrow CNO^-$ (اكسدة)

$[Fe(CN)_6]^{-3} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{-4}$ (اختزال)

4 – نوازن ذرات الهيدروجين بأضافة أيونات الهيدروجين H^+ :

$CN^- + H_2O \rightarrow CNO^- + 2H^+$ (اكسدة)

$[Fe(CN)_6]^{-3} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{-4}$ (اختزال)

5 – نوازن كل نصف تفاعل من حيث الشحنة بأضافة الالكترونات للطرف المناسب :

$CN^- + H_2O \rightarrow CNO^- + 2H^+ + 2e^-$ (اكسدة)

$[Fe(CN)_6]^{-3} + e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{-4}$ (اختزال)

6 – نساوي بين عدد e^- المفقودة في نصف تفاعل الاكسدة مع عدد e^- المكتسبه في نصف تفاعل الاختزال :

$CN^- + H_2O \rightarrow CNO^- + 2H^+ + 2e^-$ (اكسدة)

$2 \times \{[Fe(CN)_6]^{-3} + e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{-4}\}$ (اختزال)

7– نجمع المعادلتين بعد حذف الالكترونات للحصول على المعادلة المتوازنة المطلوبة :

$CN^- + H_2O \rightarrow CNO^- + 2H^+ + \cancel{2e^-}$ (اكسدة)

$2 \times \{[Fe(CN)_6]^{-3} + \cancel{e^-} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{-4}\}$ (اختزال)

$CN^- + H_2O + 2[Fe(CN)_6]^{-3} \rightarrow CNO^- + 2H^+ + 2[Fe(CN)_6]^{-4}$

③ $Zn + NO_3^- \rightarrow Zn^{+2} + NH_4^+$

1 – نقسم التفاعل الى نصفي التفاعل :

$Zn \rightarrow Zn^{+2}$ (اكسدة)

$NO_3^- \rightarrow NH_4^+$ (اختزال)

2 – نوازن عدد الذرات (عدا ذرات H و O) : (⇦ متوازنة اصلاً)

$Zn \rightarrow Zn^{+2}$ (اكسدة)

$NO_3^- \rightarrow NH_4^+$ (اختزال)

3 – نوازن ذرات الاوكسجين بأضافة جزيئات الماء بعدد ذرات الاوكسجين :

$Zn \rightarrow Zn^{+2}$ (اكسدة)

$NO_3^- \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$ (اختزال)

4 – نوازن ذرات الهيدروجين بأضافة أيونات الهيدروجين H^+ :

$Zn \rightarrow Zn^{+2}$ (اكسدة)

$NO_3^- + 10H^+ \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$ (اختزال)

5 – نوازن كل نصف تفاعل من حيث الشحنة بأضافة الالكترونات للطرف المناسب :

$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^-$ (اكسدة)

$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$ (اختزال)

6 – نساوي بين عدد e^- المفقودة في نصف تفاعل الاكسدة مع عدد e^- المكتسبه في نصف تفاعل الاختزال :

$4\times\{Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^-\}$ (اكسدة)

$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$ (اختزال)

7 – نجمع المعادلتين بعد حذف الالكترونات للحصول على المعادلة المتوازنة المطلوبة :

$4\times\{Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^-\}$ (اكسدة)

$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$ (اختزال)

$4Zn + NO_3^- + 10H^+ \rightarrow 4Zn^{+2} + NH_4^+ + 3H_2O$

④ $IO_3^- + HSO_3^- \rightarrow SO_4^{-2} + I_2$

1 – نقسم التفاعل الى نصفي التفاعل :

$HSO_3^- \rightarrow SO_4^{-2}$ (اكسدة)

$IO_3^- \rightarrow I_2$ (اختزال)

2 – نوازن عدد الذرات (عدا ذرات H و O) :

$HSO_3^- \rightarrow SO_4^{-2}$ (اكسدة)

$2\,IO_3^- \rightarrow I_2$ (اختزال)

3 – نوازن ذرات الاوكسجين بأضافة جزيئات الماء بعدد ذرات الاوكسجين :

$HSO_3^- + H_2O \rightarrow SO_4^{-2}$ (اكسدة)

$2\,IO_3^- \rightarrow I_2 + 6H_2O$ (اختزال)

4 – نوازن ذرات الهيدروجين بأضافة أيونات الهيدروجين H^+ :

$HSO_3^- + H_2O \rightarrow SO_4^{-2} + 3H^+$ (اكسدة)

$2\,IO_3^- + 12H^+ \rightarrow I_2 + 6H_2O$ (اختزال)

5 – نوازن كل نصف تفاعل من حيث الشحنة بأضافة الالكترونات للطرف المناسب :

$$HSO_3^- + H_2O \rightarrow SO_4^{-2} + 3H^+ + 2e^-$$ (اكسدة)

$$2\,IO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightarrow I_2 + 6H_2O$$ (اختزال)

6 – نساوي بين عدد e^- المفقودة في نصف تفاعل الاكسدة مع عدد e^- المكتسبه في نصف تفاعل الاختزال :

$$5 \times \{HSO_3^- + H_2O \rightarrow SO_4^{-2} + 3H^+ + 2e^-\}$$ (اكسدة)

$$2\,IO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightarrow I_2 + 6H_2O$$ (اختزال)

7 – نجمع المعادلتين بعد حذف الالكترونات (واختصار المركبات المتشابهه) للحصول على المعادلة المتوازنة المطلوبة :

$$5 \times \{HSO_3^- + H_2O \rightarrow SO_4^{-2} + 3H^+ + 2e^-\}$$ (اكسدة)

$$2\,IO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightarrow I_2 + 6H_2O$$ (اختزال)

$$5HSO_3^- + 2\,IO_3^- \rightarrow 5SO_4^{-2} + 3H^+ + I_2 + H_2O$$

ثالثاً) طريقة نصف التفاعل بوسط قاعدي :

نتبع نفس الخطوات السبعة السابقة المذكورة في (طريقة نصف التفاعل بوسط حامضي) تماماً ،

وبعد اكمال الموازنه نضيف لها الخطوات التالية :

8 – نضيف عدد من ايونات OH^- لطرفي المعادلة النهائية مساوى لعدد ايونات الهيدروجين الموجودة

9 – نجمع (ندمج) ايونات OH^- و H^+ اينما وجدت في طرفي المعادلة لتكوين جزيئات ماء.

10 – نختصر جزيئات الماء المشتركة من طرفي المعادلة.

تمرين (4 - 9) : زن انصاف التفاعلات الاتية في وسط قاعدي :

1 - $NO_3^- \rightarrow NO_2^-$
2 - $MnO_4^- \rightarrow MnO_2$
3 - $ClO_4^{-2} \rightarrow Cl_2$

الحل /

① $NO_3^- \rightarrow NO_2^-$

1 – نوازن عدد الذرات (عدا ذرات H و O) : ⇦ (ذرات N متوازنة اصلاً)

$$NO_3^- \rightarrow NO_2^-$$

2 – نوازن ذرات الاوكسجين بأضافة جزيئات الماء بعدد ذرات الاوكسجين:

$$NO_3^- \rightarrow NO_2^- + H_2O$$

3 – نوازن ذرات الهيدروجين بأضافة أيونات الهيدروجين H^+ :

$$NO_3^- + 2H^+ \rightarrow NO_2^- + H_2O$$

4 – نوازن نصف التفاعل من حيث الشحنة بأضافة الالكترونات للطرف المناسب :

$$NO_3^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow NO_2^- + H_2O$$

5 – نضيف عدد من ايونات OH^- لطرفي المعادلة مساوى مع عدد ايونات الهيدروجين H^+ :

$$NO_3^- + 2H^+ + 2e^- + 2OH^- \rightarrow NO_2^- + H_2O + 2OH^-$$

6 – نجمع ايونات OH^- و H^+ اينما وجدت في طرفي المعادلة لتكوين جزيئات ماء :

$$NO_3^- + 2H_2O + 2e^- \rightarrow NO_2^- + H_2O + + 2OH^-$$

7 – نختصر جزيئات الماء المشتركة من طرفي المعادلة :

$$NO_3^- + H_2O + 2e^- \rightarrow NO_2^- + 2OH^-$$

② $MnO_4^- \rightarrow Mn^{+2}$

1– نوازن عدد الذرات (عدا ذرات H و O) : ⇦ (ذرات N متوازنة اصلاً)

$$MnO_4^- \rightarrow Mn^{+2}$$

2 – نوازن ذرات الاوكسجين بأضافة جزيئات الماء بعدد ذرات الاوكسجين:

$$MnO_4^- \rightarrow Mn^{+2} + 4H_2O$$

3 – نوازن ذرات الهيدروجين بأضافة أيونات الهيدروجين H^+ :

$$MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{+2} + 4H_2O$$

4 – نوازن نصف التفاعل من حيث الشحنة بأضافة الالكترونات للطرف المناسب :

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{+2} + 4H_2O$$

5 – نضيف عدد من ايونات OH^- لطرفي المعادلة مساوى مع عدد ايونات الهيدروجين H^+ :

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- + 8OH^- \rightarrow Mn^{+2} + 4H_2O + 8OH^-$$

6 – نجمع ايونات OH^- و H^+ اينما وجدت في طرفي المعادلة لتكوين جزيئات ماء :

$$MnO_4^- + 8H_2O + 5e^- \rightarrow Mn^{+2} + 4H_2O + 8OH^-$$

7 – نختصر جزيئات الماء المشتركة من طرفي المعادلة :

$$MnO_4^- + 4H_2O + 5e^- \rightarrow Mn^{+2} + 8OH^-$$

③ $ClO_4^{-2} \rightarrow Cl_2$

1 – نوازن عدد الذرات (عدا ذرات H و O) :

$$2ClO_4^{-2} \rightarrow Cl_2$$

2 – نوازن ذرات الاوكسجين بأضافة جزيئات الماء بعدد ذرات الاوكسجين:

$$2ClO_4^{-2} \rightarrow Cl_2 + 8H_2O$$

3 – نوازن ذرات الهيدروجين بأضافة أيونات الهيدروجين H^+ :

$$2ClO_4^{-2} + 16H^+ \rightarrow Cl_2 + 8H_2O$$

4 – نوازن نصف التفاعل من حيث الشحنة بأضافة الالكترونات للطرف المناسب :

$$2ClO_4^{-2} + 16H^+ + 12e^- \rightarrow Cl_2 + 8H_2O$$

5 – نضيف عدد من ايونات OH^- لطرفي المعادلة مساوى مع عدد ايونات الهيدروجين H^+ :

$$2ClO_4^{-2} + 16H^+ + 12e^- + 16OH^- \rightarrow Cl_2 + 8H_2O + 16OH^-$$

6 – نجمع ايونات OH^- و H^+ اينما وجدت في طرفي المعادلة لتكوين جزيئات ماء :

$$2ClO_4^{-2} + 16H_2O + 12e^- \rightarrow Cl_2 + 8H_2O + 16OH^-$$

7 – نختصر جزيئات الماء المشتركة من طرفي المعادلة :

$$2ClO_4^{-2} + 8H_2O + 12e^- \rightarrow Cl_2 + 16OH^-$$

تمرين (4 - 10) : زن المعادلات الاتية بطريقة نصف التفاعل في وسط قاعدي :

1 - $I_2 \rightarrow I^- + IO_3^-$

2 - $Fe + NO_3^- \rightarrow Fe^{+3} + N_2$

3 - $Zn + NO_3^- \rightarrow NH_3 + [Zn(OH)_4]^{-2}$

4 - $Mn^{+2} + H_2O_2 \rightarrow MnO_2 + H_2O$

5 - $Cr_2O_3 + ClO^- \rightarrow CrO_4^{-2} + Cl^-$

الحل /

① $I_2 \rightarrow I^- + IO_3^-$

1– نقسم التفاعل الى نصفي التفاعل :

$I_2 \rightarrow IO_3^-$ (اكسدة)

$I_2 \rightarrow I^-$ (اختزال)

2 – نوازن عدد الذرات (عدا ذرات H و O) :

$I_2 \rightarrow 2IO_3^-$ (اكسدة)

$I_2 \rightarrow 2I^-$ (اختزال)

3 – نوازن ذرات الاوكسجين بأضافة جزيئات الماء بعدد ذرات الاوكسجين :

$I_2 + 6H_2O \rightarrow 2IO_3^-$ (اكسدة)

$I_2 \rightarrow 2I^-$ (اختزال)

4 – نوازن ذرات الهيدروجين بأضافة أيونات الهيدروجين H^+ :

$I_2 + 6H_2O \rightarrow 2IO_3^- + 12H^+$ (اكسدة)

$I_2 \rightarrow 2I^-$ (اختزال)

5 – نوازن كل نصف تفاعل من حيث الشحنة بأضافة الالكترونات للطرف المناسب :

$I_2 + 6H_2O \rightarrow 2IO_3^- + 12H^+ + 10e^-$ (اكسدة)

$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$ (اختزال)

6 – نساوي بين عدد e^- المفقودة في نصف تفاعل الاكسدة مع عدد e^- المكتسبه في نصف تفاعل الاختزال :

$I_2 + 6H_2O \rightarrow 2IO_3^- + 12H^+ + 10e^-$ (اكسدة)

$5 \times [I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-]$ (اختزال)

7 – نجمع المعادلتين بعد حذف الالكترونات للحصول على المعادلة المتوازنة المطلوبة :

$I_2 + 6H_2O \rightarrow 2IO_3^- + 12H^+ + \cancel{10e^-}$ (اكسدة)

$5 \times [I_2 + \cancel{2e^-} \rightarrow 2I^-]$ (اختزال)

$6I_2 + 6H_2O \rightarrow 2IO_3^- + 12H^+ + 10\,I^-$

8 – نضيف ايونات OH^- لطرفي المعادلة النهائية بشرط أن تتساوى مع عدد ايونات الهيدروجين H^+ :

$$6I_2 + 6H_2O + 12OH^- \rightarrow 2IO_3^- + 12H^+ + 10I^- + 12OH^-$$

9 – نجمع (ندمج) ايونات OH^- و H^+ اينما وجدت في طرفي المعادلة لتكوين جزيئات ماء:

$$6I_2 + 6H_2O + 12OH^- \rightarrow 2IO_3^- + 12H_2O + 10I^-$$

10 – نختصر جزيئات الماء المشتركة من طرفي المعادلة للحصول على المعادلة النهائية :

$$6I_2 + 12OH^- \rightarrow 2IO_3^- + 6H_2O + 10I^-$$

② $Fe + NO_3^- \rightarrow Fe^{+3} + N_2$

1– نقسم التفاعل الى نصفي التفاعل :

$Fe \rightarrow Fe^{+3}$ (اكسدة)

$NO_3^- \rightarrow N_2$ (اختزال)

2 – نوازن عدد الذرات (عدا ذرات H و O) :

$Fe \rightarrow Fe^{+3}$ (اكسدة)

$2NO_3^- \rightarrow N_2$ (اختزال)

3 – نوازن ذرات الاوكسجين بأضافة جزيئات الماء بعدد ذرات الاوكسجين :

$Fe \rightarrow Fe^{+3}$ (اكسدة)

$2NO_3^- \rightarrow N_2 + 6H_2O$ (اختزال)

4 – نوازن ذرات الهيدروجين بأضافة أيونات الهيدروجين H^+ :

$Fe \rightarrow Fe^{+3}$ (اكسدة)

$2NO_3^- + 12H^+ \rightarrow N_2 + 6H_2O$ (اختزال)

5 – نوازن كل نصف تفاعل من حيث الشحنة بأضافة الالكترونات للطرف المناسب :

$Fe \rightarrow Fe^{+3} + 3e^-$ (اكسدة)

$2NO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightarrow N_2 + 6H_2O$ (اختزال)

6 – نساوي بين عدد e^- المفقودة في نصف تفاعل الاكسدة مع عدد e^- المكتسبه في نصف تفاعل الاختزال :

$10 \times [Fe \rightarrow Fe^{+3} + 3e^-]$ (اكسدة)

$3 \times \{2NO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightarrow N_2 + 6H_2O\}$ (اختزال)

7 – نجمع المعادلتين بعد حذف الالكترونات للحصول على المعادلة المتوازنة المطلوبة :

$10 \times [Fe \rightarrow Fe^{+3} + \cancel{3e^-}]$ (اكسدة)

$3 \times \{2NO_3^- + 12H^+ + \cancel{10e^-} \rightarrow N_2 + 6H_2O\}$ (اختزال)

$$10\,Fe + 6NO_3^- + 36H^+ \rightarrow 10\,Fe^{+3} + 3N_2 + 18H_2O$$

8 – نضيف ايونات OH^- لطرفي المعادلة النهائية بشرط أن تتساوى مع عدد ايونات الهيدروجين H^+ :

$$10\,Fe + 6NO_3^- + 36H^+ + 36\,OH^- \rightarrow 10\,Fe^{+3} + 3N_2 + 18H_2O + 36\,OH^-$$

9 – نجمع (ندمج) ايونات OH^- و H^+ اينما وجدت في طرفي المعادلة لتكوين جزيئات ماء:

$$10\,Fe + 2NO_3^- + 36\cancel{H_2}O \rightarrow 10\,Fe^{+3} + 3\,N_2 + 18\cancel{H_2}O + 36\,OH^-$$

10 – نختصر جزيئات الماء المشتركة من طرفي المعادلة للحصول على المعادلة النهائية :

$$10\,Fe + 2NO_3^- + 18\,H_2O \rightarrow 10\,Fe^{+3} + 3\,N_2 + 36\,OH^-$$

③ $Zn + NO_3^- \rightarrow NH_3 + [Zn(OH)_4]^{-2}$

1– نقسم التفاعل الى نصفي التفاعل :

$Zn \rightarrow [Zn(OH)_4]^{-2}$ (اكسدة)

$NO_3^- \rightarrow NH_3$ (اختزال)

2 – نوازن عدد الذرات (عدا ذرات H و O) : (⇦ متوازنة اصلاً) :

$Zn \rightarrow [Zn(OH)_4]^{-2}$ (اكسدة)

$NO_3^- \rightarrow NH_3$ (اختزال)

3 – نوازن ذرات الاوكسجين بأضافة جزيئات الماء بعدد ذرات الاوكسجين :

$Zn + 4H_2O \rightarrow [Zn(OH)_4]^{-2}$ (اكسدة)

$NO_3^- \rightarrow NH_3 + 3H_2O$ (اختزال)

4 – نوازن ذرات الهيدروجين بأضافة أيونات الهيدروجين H^+ :

$Zn + 4H_2O \rightarrow [Zn(OH)_4]^{-2} + 4H^+$ (اكسدة)

$NO_3^- + 9H^+ \rightarrow NH_3 + 3H_2O$ (اختزال)

5 – نوازن كل نصف تفاعل من حيث الشحنة بأضافة الالكترونات للطرف المناسب :

$Zn + 4H_2O \rightarrow [Zn(OH)_4]^{-2} + 4H^+ + 2e^-$ (اكسدة)

$NO_3^- + 9H^+ + 8e^- \rightarrow NH_3 + 3H_2O$ (اختزال)

6 – نساوي بين عدد e^- المفقودة في نصف تفاعل الاكسدة مع عدد e^- المكتسبه في نصف تفاعل الاختزال :

$4 \times [Zn + 4H_2O \rightarrow [Zn(OH)_4]^{-2} + 4H^+ + 2e^-]$ (اكسدة)

$NO_3^- + 9H^+ + 8e^- \rightarrow NH_3 + 3H_2O$ (اختزال)

7 – نجمع المعادلتين بعد حذف الالكترونات و اختصار البروتونات وجزيئات الماء للحصول على المعادلة المتوازنة المطلوبة :

$4 \times [Zn + 4\cancel{H_2}O \rightarrow [Zn(OH)_4]^{-2} + \cancel{4H^+} + \cancel{2e^-}]$ (اكسدة)

$NO_3^- + \cancel{9H^+} + \cancel{8e^-} \rightarrow NH_3 + 3\cancel{H_2}O$ (اختزال)

$$4Zn + 13H_2O + NO_3^- \rightarrow 4[Zn(OH)_4]^{-2} + 7H^+ + NH_3$$

8 – نضيف ايونات OH^- لطرفي المعادلة النهائية بشرط أن تتساوى مع عدد ايونات الهيدروجين H^+ :

$$4Zn + 13H_2O + NO_3^- + 7\,OH^- \rightarrow 4[Zn(OH)_4]^{-2} + 7H^+ + NH_3 + 7\,OH^-$$

9 – نجمع (ندمج) ايونات OH^- و H^+ اينما وجدت في طرفي المعادلة لتكوين جزيئات ماء :

$$4Zn + 13H_2O + NO_3^- + 7\,OH^- \rightarrow 4[Zn(OH)_4]^{-2} + 7H_2O + NH_3$$

10 – نختصر جزيئات الماء المشتركة من طرفي المعادلة للحصول على المعادلة النهائية :

$$4Zn + 6H_2O + NO_3^- + 7\,OH^- \rightarrow 4[Zn(OH)_4]^{-2} + NH_3$$

④ $Mn^{+2} + H_2O_2 \rightarrow MnO_2 + H_2O$

1– نقسم التفاعل الى نصفي التفاعل :

$Mn^{+2} \rightarrow MnO_2$ (اكسدة)

$H_2O_2 \rightarrow H_2O$ (اختزال)

2 – نوازن عدد الذرات (عدا ذرات H و O) : (⇦ متوازنة اصلاً) :

$Mn^{+2} \rightarrow MnO_2$ (اكسدة)

$H_2O_2 \rightarrow H_2O$ (اختزال)

3 – نوازن ذرات الاوكسجين بأضافة جزيئات الماء بعدد ذرات الاوكسجين :

$Mn^{+2} + 2H_2O \rightarrow MnO_2$ (اكسدة)

$H_2O_2 \rightarrow H_2O + H_2O$ (اختزال)

4 – نوازن ذرات الهيدروجين بأضافة أيونات الهيدروجين H^+ :

$Mn^{+2} + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4H^+$ (اكسدة)

$H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow H_2O + H_2O$ (اختزال)

5 – نوازن كل نصف تفاعل من حيث الشحنة بأضافة الالكترونات للطرف المناسب :

$Mn^{+2} + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4H^+ + 2e^-$ (اكسدة)

$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O + H_2O$ (اختزال)

6 – نساوي بين عدد e^- المفقودة في نصف تفاعل الاكسدة مع عدد e^- المكتسبه في نصف تفاعل الاختزال : (⇦ متساوية اصلاً)

$Mn^{+2} + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4H^+ + 2e^-$ (اكسدة)

$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O + H_2O$ (اختزال)

7 – نجمع المعادلتين بعد حذف الالكترونات واختصار البروتونات وجزيئات الماء للحصول على المعادلة المتوازنة المطلوبة :

$Mn^{+2} + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4H^+ + 2e^-$ (اكسدة)

$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O + H_2O$ (اختزال)

$Mn^{+2} + H_2O_2 \rightarrow MnO_2 + 2H^+$

8 – نضيف ايونات OH^- لطرفي المعادلة النهائية بشرط أن تتساوى مع عدد ايونات الهيدروجين H^+ :

$Mn^{+2} + H_2O_2 + 2\,OH^- \rightarrow MnO_2 + 2H^+ + 2\,OH^-$

9 – نجمع (ندمج) ايونات OH^- و H^+ اينما وجدت في طرفي المعادلة لتكوين جزيئات ماء :

$Mn^{+2} + H_2O_2 + 2\,OH^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$

10 – نختصر جزيئات الماء المشتركة من طرفي المعادلة للحصول على المعادلة النهائية :

$$Mn^{+2} + H_2O_2 + 2\,OH^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$$

⑤ $Cr_2O_3 + ClO^- \rightarrow CrO_4^{-2} + Cl^-$

1– نقسم التفاعل الى نصفي التفاعل :

$Cr_2O_3 \rightarrow CrO_4^{-2}$ (اكسدة)

$ClO^- \rightarrow Cl^-$ (اختزال)

2 – نوازن عدد الذرات (عدا ذرات H و O) :

$Cr_2O_3 \rightarrow 2CrO_4^{-2}$ (اكسدة)

$ClO^- \rightarrow Cl^-$ (اختزال)

3 – نوازن ذرات الاوكسجين بأضافة جزيئات الماء بعدد ذرات الاوكسجين :

$Cr_2O_3 + 5H_2O \rightarrow 2CrO_4^{-2}$ (اكسدة)

$ClO^- \rightarrow Cl^- + H_2O$ (اختزال)

4 – نوازن ذرات الهيدروجين بأضافة أيونات الهيدروجين H^+ :

$Cr_2O_3 + 5H_2O \rightarrow 2CrO_4^{-2} + 10H^+$ (اكسدة)

$ClO^- + 2H^+ \rightarrow Cl^- + H_2O$ (اختزال)

5 – نوازن كل نصف تفاعل من حيث الشحنة بأضافة الالكترونات للطرف المناسب :

$Cr_2O_3 + 5H_2O \rightarrow 2CrO_4^{-2} + 10H^+ + 6e^-$ (اكسدة)

$ClO^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Cl^- + H_2O$ (اختزال)

6 – نساوي بين عدد e^- المفقودة في نصف تفاعل الاكسدة مع عدد e^- المكتسبه في نصف تفاعل الاختزال :

$Cr_2O_3 + 5H_2O \rightarrow 2CrO_4^{-2} + 10H^+ + 6e^-$ (اكسدة)

$3 \times [ClO^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Cl^- + H_2O]$ (اختزال)

7 – نجمع المعادلتين بعد حذف الالكترونات (واختصار البروتونات وجزيئات الماء) للحصول على المعادلة المتوازنة المطلوبة :

$Cr_2O_3 + 5H_2O \rightarrow 2CrO_4^{-2} + 10H^+ + 6e^-$ (اكسدة)

$3 \times [ClO^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Cl^- + H_2O]$ (اختزال)

$Cr_2O_3 + 2H_2O + 3ClO^- \rightarrow 2CrO_4^{-2} + 4H^+ + 3Cl^-$

8 – نضيف ايونات OH^- لطرفي المعادلة النهائية بشرط أن تتساوى مع عدد ايونات الهيدروجين H^+ :

$Cr_2O_3 + 2H_2O + 3ClO^- + 4OH^- \rightarrow 2CrO_4^{-2} + 4H^+ + 3Cl^- + 4OH^-$

9 – نجمع (ندمج) ايونات OH^- و H^+ اينما وجدت في طرفي المعادلة لتكوين جزيئات ماء:

$Cr_2O_3 + 2H_2O + 3ClO^- + 4OH^- \rightarrow 2CrO_4^{-2} + 4H_2O + 3Cl^-$

10 – نختصر جزيئات الماء المشتركة من طرفي المعادلة للحصول على المعادلة النهائية :

$Cr_2O_3 + 3ClO^- + 4OH^- \rightarrow 2CrO_4^{-2} + 2H_2O + 3Cl^-$

سؤال (4-34) : زن المعادلات الاتية بطريقة نصفي التفاعل بوسط قاعدي :

1 - $ClO^- \rightarrow ClO_3^- + Cl^-$

2 - $[Fe(CN)_6]^{-4} + CrO_4^{-2} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{-3} + Cr_2O_3$

3 - $P_4 + NO_3^- \rightarrow H_3PO_4 + NO$

الحل /

① $ClO^- \rightarrow ClO_3^- + Cl^-$

1– نقسم التفاعل الى نصفي التفاعل :

$ClO^- \rightarrow ClO_3^-$ (اكسدة)

$ClO^- \rightarrow Cl^-$ (اختزال)

2 – نوازن عدد الذرات (عدا ذرات H و O) : ⇦ (متوازنة اصلاً)

$ClO^- \rightarrow ClO_3^-$ (اكسدة)

$ClO^- \rightarrow Cl^-$ (اختزال)

3 – نوازن ذرات الاوكسجين بأضافة جزيئات الماء بعدد ذرات الاوكسجين :

$ClO^- + 2H_2O \rightarrow ClO_3^-$ (اكسدة)

$ClO^- \rightarrow Cl^- + H_2O$ (اختزال)

4 – نوازن ذرات الهيدروجين بأضافة أيونات الهيدروجين H^+ :

$ClO^- + 2H_2O \rightarrow ClO_3^- + 4H^+$ (اكسدة)

$ClO^- + 2H^+ \rightarrow Cl^- + H_2O$ (اختزال)

5 – نوازن كل نصف تفاعل من حيث الشحنة بأضافة الالكترونات للطرف المناسب :

$ClO^- + 2H_2O \rightarrow ClO_3^- + 4H^+ + 4e^-$ (اكسدة)

$ClO^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Cl^- + H_2O$ (اختزال)

6 – نساوي بين عدد e^- المفقودة في نصف تفاعل الاكسدة مع عدد e^- المكتسبه في نصف تفاعل الاختزال :

$ClO^- + 2H_2O \rightarrow ClO_3^- + 4H^+ + 4e^-$ (اكسدة)

$2 \times \{ ClO^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Cl^- + H_2O \}$ (اختزال)

7 – نجمع المعادلتين بعد حذف الالكترونات (واختصار البروتونات وجزيئات الماء) للحصول على المعادلة المتوازنة المطلوبة :

$ClO^- + 2\not{H_2}O \rightarrow ClO_3^- + \not{4H}^+ + \not{4e}^-$ (اكسدة)

$2 \times \{ ClO^- + 2\not{H}^+ + 2\not{e}^- \rightarrow Cl^- + H_2\not{O} \}$ (اختزال)

$3ClO^- \rightarrow ClO_3^- + 2Cl^-$

8 – نضيف ايونات OH^- لطرفي المعادلة النهائية بشرط أن تتساوى مع عدد ايونات الهيدروجين H^+ : ⇦ لايوجد H^+

$3ClO^- \rightarrow ClO_3^- + 2Cl^-$

9 – نجمع (ندمج) ايونات OH^- و H^+ اينما وجدت في طرفي المعادلة لتكوين جزيئات ماء : ⇦ لايوجد دمج

$3ClO^- \rightarrow ClO_3^- + 2Cl^-$

10 – نختصر جزيئات الماء المشتركة من طرفي المعادلة للحصول على المعادلة النهائية : ⇦ لايوجد اختصار

$3ClO^- \rightarrow ClO_3^- + 2Cl^-$

② $[Fe(CN)_6]^{-4} + CrO_4^{-2} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{-3} + Cr_2O_3$

1– نقسم التفاعل الى نصفي التفاعل :

$[Fe(CN)_6]^{-4} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{-3}$ (اكسدة)

$CrO_4^{-2} \rightarrow Cr_2O_3$ (اختزال)

2 – نوازن عدد الذرات (عدا ذرات H و O) :

$[Fe(CN)_6]^{-4} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{-3}$ (اكسدة)

$2\,CrO_4^{-2} \rightarrow Cr_2O_3$ (اختزال)

3 – نوازن ذرات الاوكسجين بأضافة جزيئات الماء بعدد ذرات الاوكسجين :

$[Fe(CN)_6]^{-4} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{-3}$ (اكسدة)

$2\,CrO_4^{-2} \rightarrow Cr_2O_3 + 5H_2O$ (اختزال)

4 – نوازن ذرات الهيدروجين بأضافة أيونات الهيدروجين H^+ :

$[Fe(CN)_6]^{-4} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{-3}$ (اكسدة)

$2\,CrO_4^{-2} + 10H^+ \rightarrow Cr_2O_3 + 5H_2O$ (اختزال)

5 – نوازن كل نصف تفاعل من حيث الشحنة بأضافة الالكترونات للطرف المناسب :

$[Fe(CN)_6]^{-4} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{-3} + e^-$ (اكسدة)

$2\,CrO_4^{-2} + 10H^+ + 6e^- \rightarrow Cr_2O_3 + 5H_2O$ (اختزال)

6 – نساوي بين عدد e^- المفقودة في نصف تفاعل الاكسدة مع عدد e^- المكتسبه في نصف تفاعل الاختزال :

$6 \times \{[Fe(CN)_6]^{-4} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{-3} + e^-\}$ (اكسدة)

$2\,CrO_4^{-2} + 10H^+ + 6e^- \rightarrow Cr_2O_3 + 5H_2O$ (اختزال)

7 – نجمع المعادلتين بعد حذف الالكترونات للحصول على المعادلة المتوازنة المطلوبة :

$6 \times \{[Fe(CN)_6]^{-4} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{-3} + e^-\}$ (اكسدة)

$2\,CrO_4^{-2} + 10H^+ + 6e^- \rightarrow Cr_2O_3 + 5H_2O$ (اختزال)

$6[Fe(CN)_6]^{-4} + 2\,CrO_4^{-2} + 10H^+ \rightarrow 6[Fe(CN)_6]^{-3} + Cr_2O_3 + 5H_2O$

8 – نضيف ايونات OH^- لطرفي المعادلة النهائية بشرط أن تتساوى مع عدد ايونات الهيدروجين H^+ :

$6[Fe(CN)_6]^{-4} + 2\,CrO_4^{-2} + 10H^+ + 10\,OH^- \rightarrow 6[Fe(CN)_6]^{-3} + Cr_2O_3 + 5H_2O + 10\,OH^-$

9 – نجمع (ندمج) ايونات OH^- و H^+ اينما وجدت في طرفي المعادلة لتكوين جزيئات ماء:

$6[Fe(CN)_6]^{-4} + 2\,CrO_4^{-2} + 10H_2O \rightarrow 6[Fe(CN)_6]^{-3} + Cr_2O_3 + 5H_2O + OH^-$

10 – نختصر جزيئات الماء المشتركة من طرفي المعادلة للحصول على المعادلة النهائية :

$6[Fe(CN)_6]^{-4} + 2\,CrO_4^{-2} + 5H_2O \rightarrow 6[Fe(CN)_6]^{-3} + Cr_2O_3 + OH^-$

③ $P_4 + NO_3^- \rightarrow H_3PO_4 + NO$

1– نقسم التفاعل الى نصفي التفاعل :

$P_4 \rightarrow H_3PO_4$ (اكسدة)

$NO_3^- \rightarrow NO$ (اختزال)

2 – نوازن عدد الذرات (عدا ذرات H و O) : (⇦ متوازنة اصلاً) :

$P_4 \rightarrow 4H_3PO_4$ (اكسدة)

$NO_3^- \rightarrow NO$ (اختزال)

3 – نوازن ذرات الاوكسجين بأضافة جزيئات الماء بعدد ذرات الاوكسجين :

$P_4 + 16H_2O \rightarrow 4H_3PO_4$ (اكسدة)

$NO_3^- \rightarrow NO + 2H_2O$ (اختزال)

4 – نوازن ذرات الهيدروجين بأضافة أيونات الهيدروجين H^+ :

$P_4 + 16H_2O \rightarrow 4H_3PO_4 + 20H^+$ (اكسدة)

$NO_3^- + 4H^+ \rightarrow NO + 2H_2O$ (اختزال)

5 – نوازن كل نصف تفاعل من حيث الشحنة بأضافة الالكترونات للطرف المناسب :

$P_4 + 16H_2O \rightarrow 4H_3PO_4 + 20H^+ + 20e^-$ (اكسدة)

$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$ (اختزال)

6 – نساوي بين عدد e^- المفقودة في نصف تفاعل الاكسدة مع عدد e^- المكتسبه في نصف تفاعل الاختزال :

$3 \times \{P_4 + 16H_2O \rightarrow 4H_3PO_4 + 20H^+ + 20e^-\}$ (اكسدة)

$20 \times \{NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O\}$ (اختزال)

7 – نجمع المعادلتين بعد حذف الالكترونات و اختصار البروتونات وجزيئات الماء للحصول على المعادلة المتوازنة المطلوبة :

$3 \times \{P_4 + 16H_2O \rightarrow 4H_3PO_4 + 20H^+ + 20e^-\}$ (اكسدة)

$20 \times \{NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O\}$ (اختزال)

$$3P_4 + 8H_2O + 20\,NO_3^- + 20\,H^+ \rightarrow 12H_3PO_4 + 20\,NO$$

8 – نضيف ايونات OH^- لطرفي المعادلة النهائية بشرط أن تتساوى مع عدد ايونات الهيدروجين H^+ :

$$3P_4 + 8H_2O + 20\,NO_3^- + 20\,H^+ + 20\,OH^- \rightarrow 12H_3PO_4 + 20\,NO + 20\,OH^-$$

9 – نجمع (ندمج) ايونات OH^- و H^+ اينما وجدت في طرفي المعادلة لتكوين جزيئات ماء :

$$3P_4 + 28H_2O + 20\,NO_3^- \rightarrow 12H_3PO_4 + 20\,NO + 20\,OH^-$$

10 – نختصر جزيئات الماء المشتركة من طرفي المعادلة للحصول على المعادلة النهائية : ⇦ (لاتوجد جزيئات ماء مشتركة)

$$3P_4 + 28H_2O + 20\,NO_3^- \rightarrow 12H_3PO_4 + 20\,NO + 20\,OH^-$$

الخلايا الكهروكيميائيه :

تتكون من قطبين احدهما موجب (+) ويدعى الانود (تجري عنده عملية التاكسد) ويكون مصدر للالكترونات والاخر سالب (−) ويدعى الكاثود (تجري عنده عمليةالاختزال وتنتقل اليه الالكترونات عبر سلك خارجي) وكلاهما مغموران في محلول الكتروليتي تشترك مكوناته في تفاعلات الاكسده والاختزال التي تجري على سطحي القطبين .

تقسم الخلايا الكهروكيميائيه الى نوعين :

① خلايا منتجه للتيار الكهربائي مثل الخلايا الكلفانيه (الفولتائيه) وابسطها خلية دانيال والبطاريات الجافه والنضائد (بطارية السيارة)

② خلايا مستهلكه للتيار الكهربائي مثل الخلايا الالكتروليتيه ومنها خلايا التحليل الكهربائي وخلايا الطلاء الكهربائي

الخلايا الكلفانيه :

هي تلك الخلايا التي تتحول فيها الطاقه الكيميائيه الى طاقه كهربائيه من خلال تفاعل كيميائي يجري تلقائيا

س/ مالذي يحدث عند غمر لوح من الخارصين في محلول كبريتات النحاس ؟

ج / يتاكل لوح الخارصين ويضمحل ويصاحب ذلك زيادة تركيز ايونات الخارصين في المحلول وفي نفس الوقت تبدأ طبقه اسفنجيه بنية اللون (النحاس) باكساء الخارصين ويترسب بعض منها في القعر ويخفت لون كبريتات النحاس الزرقاء نتيجة لنقصان تركيز ايونات النحاس حتى يصبح عديم اللون وتحدث التفاعلات الاتيه :

$$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^{-} \quad \text{(اكسده)}$$

$$Cu^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Cu \quad \text{(اختزال)}$$

$$Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu$$

اما ايونات SO_4^{-2} لم تعاني تغيرا في عدد تاكسدها اي لم تشترك في التفاعل فلا حاجه لكتابتها في معادلتي انصاف التفاعل

خلية دانيال :

تتكون الخلية من ربط قطبين مختلفين هما قطب الخارصين (لوح من الخارصين مغمور في كبريتات الخارصين) والذي يمثل الانود . وقطب النحاس(لوح من النحاس مغمور في كبريتات النحاس) الذي يمثل الكاثود. ويتصل بين القطبين سلك من الخارج متصل بفولتميتر ويصل بين محلوليهما جسر ملحي يحتوي على محلول الكتروليتي لا يتغير كيميائياً أثناء العمل ، ويساعد على انتقال الايونات بين المحلولين

عمل الخلية:

① يعاني الخارصين تأكسداً عند الانود ويتحول إلى ايونات تذوب في المحلول في حين تتوجه الالكترونات خلال السلك إلى قطب الكاثود لوح النحاس:

$$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^{-}$$

② تكتسب ايونات ألنحاسيك الالكترونات عند قطب الكاثود حيث تعاني اختزالاً إلى ذرات نحاس تترسب على سطح النحاس فيزداد سمكاً

$$Cu^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Cu$$

③ يقل تركيز محلول كبريتات النحاس بسبب اختفاء ايونات النحاس تدريجياً أما تركيز ايونات الخارصين فسوف تزداد

④ يحدث تبادل ايوني عبر الجسر الملحي حيث تنتقل الايونات السالبة SO_4^{-2} باتجاه القطب الموجب (الانود) اي الى

محلول كبريتات الخارصين بسبب زيادة عدد الشحنات الموجبه بينما تنتقل الايونات الموجبة K^+ الموجودة في الجسر الملحي باتجاه القطب السالب (الكاثود) كبريتات النحاس

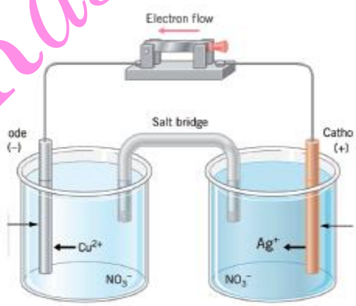
⑤ التوصيل الكهربائي يتم عبر انتقال الالكترونات عن طريق الدائرة الخارجية (السلك الموصل) بينما في الدائرة الداخلية (الجسر الملحي) يتم من خلاله انتقال الايونات

سؤال / ما هو الجسر الملحي ؟ وما عمله ؟

جواب / هو انبوبة زجاجية على شكل حرف U مقلوب تحتوي على محلول الكتروليتي لا يتغير كيميائياً, KNO_3 , KCl (K_2SO_4) أثناء العمل ويثبت داخل الانبوبة بمادة الآكار و يساعد على انتقال الايونات بين المحلولين(وسط جرياني) وبالتالي يساعد على استمرار التيار الكهربائي بين القطبين.

تمرين (4 - 11) : اذا علمت ان التفاعل التالي : $Cu + 2Ag^+ \rightarrow Cu^{+2} + 2Ag$

يحدث بصورة تلقائية في الخلية الكلفانية الموضحة في الشكل التالي :



أ – اكتب تفاعلات نصفي الخلية ؟

ب – وضح اتجاه سريان الالكترونات عبر السلك الخارجي واتجاه حركة الايونات عبر الجسر الملحي المملوء بمحلول KNO_3 ؟

الحل /

أ – نصف تفاعل التأكسد (الانود) $Cu \rightarrow Cu^{+2} + 2e^-$

نصف تفاعل الاختزال (الكاثود) $2Ag^+ + 2e^- \rightarrow 2Ag$

ب – تسري الالكترونات عبر السلك الخارجي منطلقة من الانود (قطب النحاس) باتجاه الكاثود (قطب الفضة) بينما تتحرك الايونات الموجبة K^+ عبر الجسر الملحي باتجاه القطب السالب (الكاثود) والايونات السالبة NO_3^- باتجاه القطب الموجب (الانود) .

سؤال (4-8) : مالفرق بين الخليه الكلفانيه (مثل خلية دانيال) وخلايا التحليل الكهربائي ؟

الحل /

الخلية الكلفانّية	خلية التحليل الكهربائي
1– تستخدم التفاعل الكيميائي للحصول على الكهربائية	1– تستخدم الطاقة طاقة كهربائية . لحدوث تفاعل كيميائي
2 – تفاعلاتها تكون تلقائية أي أن سالبة – = GΔ	2– تحصل بصورة غير تلقائية اي أن موجبة . + = GΔ
3 – يستخدم فيها جسر ملحي .	3 – لايستخدم فيها جسر ملحي .
4 – تنتقل فيها الالكترونات المتحررة من الذرات إلى الايونات عبر السلك الموصل الخارجي بينما تنتقل الايونات بين المحلولين بواسطة الجسر الملحي	4 –تنتقل فيها الالكترونات من مصدرالجهد الخارجي(البطارية مثلاً)بواسطة الايونات الموجبة والسالبة الموجودة. في المحلول الالكتروليتي او المواد المنصهره.
5 – مثال على الخلية الكلفانّية خلية دانيال وبطاريات (نضائد) الاجهزة الكهربائية وبطارية تشغيل السيارات .	5 – مثال على خلايا التحليل الكهربائي خلية الطلاء الكهربائي او خلايا تنقية الفلزات.

جهد الخليه الكلفانيه E_{cell}:

لماذا تحدث عملية سريان التيار الكهربائي (انتقال الالكترونات من الانود الى الكاثود) ؟ الجواب هو بسبب فرق الجهد بينهما والذي يسمى بجهد الخليه E_{cell} ويعرف على انه : اكبر قيمه لفرق الجهد الكهربائي بين القطبين في الخليه الكلفانيه ويسمى ايضا القوه الدافعه الكهربائيه emf ويقاس بالفولت وهو يعتمد على طبيعة الاقطاب وتراكيز الايونات ودرجة الحراره

جهد القطب : هو فرق الجهد الحاصل بين لوح الفلز ومحلول ايوناته ويقسم الى قسمين جهد التأكسد (مدى ميل الماده لفقدان الالكترونات) وجهد الاختزال(مدى ميل الماده لاكتساب الالكترونات).

ويمكن ايجاد جهد الخليه حسب المعادله :

$$E_{cell} = E_{anode} + E_{cathode}$$

وعند قياس جهد الخليه في الظروف القياسيه STP (25°C , 1atm) وعندما تكون التراكيز المولاريه للايونات في محاليل القطبين يساوي 1 M فأن جهد الخليه يصبح جهد الخليه القياسي وكلاهما يقاس بالفولت (V) :

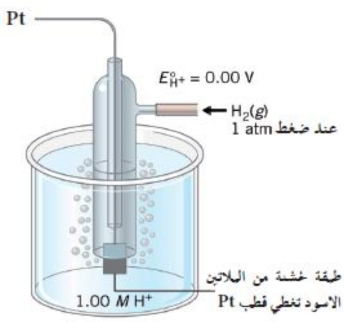
$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode}$$

قياس جهود الاقطاب :

لايمكن قياس جهد اي قطب لوحده منفردا لذا لابد من وجود قطب مرجع (ذو جهد قياسي معلوم) يربط معه في دائره كهربائيه متكامله يمكن قياس جهود الاقطاب الاخرى نسبة اليه وهناك العديد من الاقطاب المرجعيه اهمها :

قطب الهيدروجين القياسي (SHE) :

يتكون من انبوبه زجاجيه يمر بها غاز الهيدروجين على شكل فقاعات عند STP مغموره في محلول HCl تحتوي الانبوبه في اسفلها على قطعه من البلاتين الخشن الاسود ومتصل بسلك من البلاتين لتوفير وسيله للتوصيل الكهربائي مع الدائره الخارجيه والانبوبه، يمكن استخدامه كانود او ككاثود حسب طبيعة القطب الذي يربط معه .



اتفق حسب نظام (IUPAC) ان يكون جهد قطب الهيدروجين القياسي صفرا سواء كان انود او كاثود .

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \qquad E^{\circ}_{anode} = 0.0 \text{ Volt}$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad E^{\circ}_{cathode} = 0.0 \text{ Volt}$$

س/ لماذا يستخدم قطب الهيدروجين القياسي كقطب مرجع لقياس جهود اقطاب العناصر الاخرى ؟

ج/ لان نشاطه الكيميائي متوسط بين نشاط العناصر الاخرى حيث يمكن استخدامه كقطب أنود او كقطب كاثود .

س/ لماذا تغطى قطعة البلاتين بطبقة من البلاتين الاسود ؟

ج/ لاضفاء الخشونه اللازمه لتوفير مساحه سطحيه اكبر للامتزاز (تلامس الغاز مع المحلول) ولان البلاتين ماده خامله (لاتعاني اكسده او اختزال)

س/ لماذا يستخدم البلاتين في الاقطاب الغازيه والايونيه ؟

ج/ 1- لانه ماده خامله (لاتعاني اكسده او اختزال)

2 - لتوفير سطح للقطب يمكن ان تتأكسد او تختزل جزيئات الهيدروجين عليه

3 - توفير وسيله للتوصيل الكهربائي مع الدائره الخارجيه .

سؤال (4-40) : مم يتكون قطب الهيدروجين القياسي؟ وما أهميته؟ أكتب التفاعلات الحاصلة عندما يصبح كاثوداً مرة وأنوداً مرة اخرى؟ (الجواب اعلاه)

جهود الاقطاب القياسيه :

يمكن استخدام قطب الهيدروجين القياسي لقياس الجهود القياسية للاقطاب الاخرى، فعندما يربط هذا القطب مع اي قطب اخر لعمل خلية، سيكون جهدالخلية القياسي مساويا الى مجموع الجهد القياسي لقطب العنصر مضافا له جهد قطب الهيدروجين القياسي وبما ان قيمة جهد قطب الهيدروجين يساوي صفراً، فمعنى هذا ان الجهد القياسي لقطب العنصر سيساوي جهد الخلية نفسها .

ملاحظات :

عند الاطلاع على جدول جهود الاختزال القياسيه للعناصر ص 112 فاننا نستخلص مايلي :

1) القيم المذكوره في الجدول تمثل جهود الاختزال القياسيه للعناصر وعندما تستخدم كجهود اكسده تقلب اشارتها

2) تقل جهود الاختزال القياسيه كلما اتجهنا الى الاسفل اي زيادة سهولة تأكسدها (زيادة قوتها كعامل مختزل)

3) تزداد جهود الاختزال القياسيه كلما اتجهنا الى الاعلى اي زيادة سهولة اختزالها (زيادة قوتها كعامل مؤكسد)

4) الجهد القياسي لاي خليه تتكون من قطب العنصر + قطب الهيدروجين القياسي = جهد الاختزال القياسي لذلك العنصر

5) قيمة جهد التأكسد القياسي لعنصر معين = قيمة جهد الاختزال القياسي لذلك العنصر بعكس الاشاره

6) عند اختيار اي عنصرين من الجدول لعمل خليه كلفانيه فان العنصر الذي في ((الاعلى هو كاثود والذي يقع اسفله هو انود))

7) تدل قيمة جهد الاختزال على مدى قدرة المادة على اكتساب الالكترونات أي مدى قدرته على اكسدة المواد وهي تزداد صعوداً

8) الماده التي لها جهد اختزال اكبر نسبيا تعتبر عامل مؤكسد قوي (تستطيع اكسدة الماده ذات جهد الاختزال الاقل)

9) الماده التي لها جهد اختزال اقل نسبيا تعتبر عامل مختزل قوي (تستطيع اختزال الماده ذات جهد الاختزال الاكبر)

اثراء : يتم اولا تحديد نوع جهد القطب فاذا تم اعتبار قطب الهيدروجين القياسي انودا (يعاني تاكسدا) سيكون قطب العنصر الاخر كاثودا (يعاني اختزالا) ثم نقيس جهد الخلية فاذا كانت القيمة موجبة فهذا يعني حصول تفاعل تاكسد واختزال تفاعل تلقائي (للتفاعل الامامي) أي ان الهيدروجين يستطيع اختزال ايونات ذلك العنصر وبالتالي فان القيمة ستكون قيمة جهد الاختزال القياسي لذلك العنصر ، اما اذا كانت القيمة سالبة فهذا يعني عدم حصول تفاعل اكسدة واختزال (تفاعل غير تلقائي) بالاتجاه الامامي أي ان الهيدروجين لا يستطيع اختزال العنصر حسب هذا الربط وعليه ولكي يحدث تفاعل اكسدة واختزال يستوجب جعل قطب الهيدروجين كاثود وقطب العنصر الاخر انودا والقيمة في هذه الحالة تمثل جهد التاكسد القياسي لذلك العنصر وعند قلب اشارة القيمة يصبح جهد الاختزال القياسي لذلك العنصر وعلى هذا الاساس تم قياس جهود الاختزال القياسية لكافة العناصر .

سؤال (3-4) : عرف المصطلحات الاتيه : الانود ، القوه الدافعه الكهربائيه ، جهد الاختزال القياسي ، الجسر الملحي

الحل /

الانود : هو القطب الذي تجري عنده عملية الاكسدة والذي يكون مصدراً للألكترونات .

القوة الدافعة الكهربائية : مصطلح شائع آخر لجهد الخلية وهو اكبر قيمه لفرق الجهد الكهربائي بين القطبين في الخليه الكلفانيه ويرمز له emf ويقاس بالفولت وهو يعتمد على طبيعة الاقطاب وتراكيز الايونات ودرجة الحراره.

جهد الاختزال القياسي : هو فرق الجهد الحاصل بين لوح الفلز ومحلول ايوناته ويعبر عن مدى ميل الماده لاكتساب الالكترونات .

الجسر الملحي : هو انبوبة زجاجية على شكل حرف U مقلوب تحتوي على محلول الكتروليتي لا يتغير كيميائياً, KNO_3 , KCl (K_2SO_4) أثناء العمل ويثبت داخل الانبوبة بمادة الآكار و يساعد على انتقال الايونات بين المحلولين(وسط حرياني) وبالتالي يساعد على استمرار التيار الكهربائي بين القطبين.

إثرائي :اي المواد في الازواج التالية هو الافضل كعامل مؤكسد تحت الظروف القياسية: أ) Au^{+3} or Br_2 ب) Ag^+ or H_2 ج) Cd^{+2} or Cr^{+3} اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية للذهب = +1.50 V وللبروم = +1.07 V ، وللفضة = +0.80 V ، وللكادميوم = -0.40 V وللكروم = -0.74 V ؟

الحل /

أ) الذهب ، ب) الفضة ، ج) الكادميوم ؛ هو الافضل كعامل مؤكسد تحت الظروف القياسية لان جهد اختزاله اكبر فهو كاثود لذا يعاني اختزال ويسبب أكسدة الاخر .

تمرين (12-4) : خليه تتكون من قطب الهيدروجين كأنود وقطب النحاس ككاثود ، احسب الجهد القياسي لقطب النحاس(جهد الاختزال القياسي) اذاعلمت ان جهد الخليه القياسي الذي تمت قراءته يساوي +0.337 V ؟

الحل /

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \qquad E^\circ_{anode} = 0.0\ V$$
$$Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu \qquad E^\circ_{cathode} = ?\ V$$

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$$
$$0.337\ V = 0.0\ V + E^\circ_{cathode}$$
$$\Rightarrow E^\circ_{cathode} = +0.337\ V$$

حساب جهد الخليه القياسي :

عند حساب جهد الخلية القياسي يجب مراعاة النقاط الاتية:

1) يتم اختيار قطب الانود للعنصر الذي يمتلك اقل جهد اختزال قياسي. بينما يتم اختيار قطب الكاثود للعنصر الذي يمتلك اعلى جهد اختزال قياسي. (حسب قاعدة الاعلى هو كاثود والادنى هو انود)

2) يجب ان يكون عدد الالكترونات المفقودة (عند قطب الانود) مساوي لعدد الالكترونات المكتسبة (عند قطب الكاثود) وفي حال انها غير متساوية فيجب ضرب معادلات الاقطاب بعدد معين حتى تتساوى ثم يتم حذفها من طرفي تفاعلات نصفي الخلية .

3) وعند ضرب طرفي معادلات الاقطاب بعدد معين، فان قيمة جهد القطب القياسي تبقى ثابتة لا تتغير

4) تفاعلات نصفي الخلية هي تفاعلات انعكاسية(لكن ليس آنياً)، حيث يمكن لاي قطب ان يعمل كأنود او ككاثود، اعتماداً على الظروف التي يستعمل فيها.

5) لاستخراج قيمة جهد الخلية القياسي تكتب تفاعلات نصفي الخلية عند الاقطاب وتكتب امامها قيم جهودها القياسية ثم تستخدم العلاقة الاتية:

$E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$ عندما تعطى جهود الاختزال القياسيه في السؤال

$E^\circ_{cell} = E^\circ_{cathode} - E^\circ_{anode}$ عندما تؤخذ جهود الاختزال القياسيه من الجدول مباشرة

6) اذا كانت قيمة جهد الخلية القياسي موجبة تكون تفاعلات اقطابها تلقائية (عكس اشارةالطاقه الحره) (أي ان اتجاه الالكترونات من الانود الى الكاثود) بمعنى اخر يحدث التفاعل كما هو مكتوب في معادلة التفاعل اما اذا كانت قيمتها سالبة فتكون تفاعلات الاقطاب فيها غير تلقائية (عكس اشارة الطاقه الحره) (أي ان اتجاه الالكترونات من الكاثودالى الانود) وهذا غير ممكن وعليه يحدث التفاعل عكس ماهو مكتوب في معادلة التفاعل .

ملاحظات حول كيفية اختيار الانود والكاثود للخليه الكلفانيه :

أولاً : عندما تعطى أقطاب مختلفة يتم اختيار قطب الانود للعنصر الذي يمتلك اقل جهد اختزال قياسي ونقلب اشارته . ويتم اختيار قطب الكاثود للعنصر الذي يمتلك اعلى جهد اختزال قياسي ولاتقلب اشارته (أي تبقى كما هي) .

ثانياً : عندما يعطى في السؤال التفاعل العام للخلية فتحدد عمليتي التأكسد والاختزال من خلال الزياده والنقصان في عددها ألتأكسدي . فالمادة التي تعاني تأكسداً تعتبر انوداً والمادة التي تعاني اختزالاً تعتبر كاثوداُ .

ثالثاً : عندما يعبر عن الخلية كتابةً فالقطب الذي يقع إلى جهة اليسار يعتبرقطب الانود ونقلب إشارة جهد اختزاله . أما القطب الذي يقع إلى جهة اليمين فيعتبر قطب الكاثود .

رابعاً : عندما تتكون الخلية الفولتائية من قطب هيدروجين قياسي وقطب اخر فعندما :

1) يذكر ان قيمة PH محلول قطب الهيدروجين تقل فهذا يعني ان ايونات H^+ تزداد (أي يتأكسد H_2) فيكون قطب الهيدروجين انود والاخر كاثود

2) يذكر ان قيمة PH محلول قطب الهيدروجين تزداد فهذا يعني ان ايونات H^+ تقل(أي يختزل H_2) فيكون قطب الهيدروجين كاثود والاخر انود وتقلب اشارته

3) يربط قطب الهيدروجين القياسي مع قطب اخر جهد اختزاله القياسي موجب يكون قطب الهيدروجين انود والقطب الاخر كاثود

4) يربط قطب الهيدروجين القياسي مع قطب اخر جهد اختزاله القياسي سالب يكون قطب H_2 كاثود والقطب الاخر انود وتقلب اشارته

خامسا : عندما تذكر في السؤال عبارة : يذوب عنصر فلزي معين ويتحرر غاز Cl_2 , O_2 فهذا يعني انه يتأكسد وهو اذن ⇦ انود

أما عندما تذكر في السؤال عبارة : يترسب عنصر فلزي معين ويتحرر غاز H_2 فهذا يعني انه يختزل وهو اذن ⇦ كاثود

ملاحظة : (يتحرر غاز H_2 عند الكاثود ، ويتحرر غاز Cl_2 , O_2 عند الانود) دائماً

إثراء:

1) عندما يذكر في السؤال هل يذوب (يتأكسد) فلز .... أو هل يتحرر غاز الكلور أو الاوكسجين (يمكن حل السؤال بان نعتبر المادة المذكورة انوداً (لان الاكسده تحدث عند الانود) ونقلب إشارة جهد اختزالها . بينما المادة الأخرى فتعتبر كاثوداً . ثم نجد جهد الخلية

القياسي فإذا كان موجب القيمة فالجواب نعم يذوب أو نعم يتحرر او نعم يتاكسد ، أما إذا كان سالباً فالجواب لا يذوب أو لا يتحرر او لا يتاكسد .

2)عندما يذكرفي السؤال هل يترسب (يختزل) فلز .... او هل يتحرر غاز الهيدروجين أو هل يذوب غاز الكلور أو الاوكسجين (يمكن حل السؤال بان نفترض المادة المذكورة كاثودا (لان الاختزال يحدث عند الكاثود) بينما المادة الاخرى انودا ونقلب إشارة جهد إختزالها . ثم نجد جهد الخلية القياسي فإذا كان موجباً فالجواب نعم .. يترسب أو يذوب او يختزل ، أما إذا كان سالباً فالجواب لا يترسب . لا يتحرر .. او لا يذوب .

تمرين(4-13) : احسب جهد الخليه القياسي لخليه تم عملها من قطب الكادميوم Cd المغمور في محلول 1M من نترات الكادميوم وقطب الكروم Cr المغمور في 1M من نترات الكروم اذا علمت ان جهود الاختزال القياسيه : $E^{\circ}_{Cr^{+3}/Cr} = -0.74\ V$ ، $E^{\circ}_{Cd^{+2}/Cd} = -0.40\ V$ ؟

الحل / نختار قطب الكادميوم كاثودا لانه اعلى جهد اختزال وعليه فان قطب الكروم يصبح انود ... وتقلب اشارته :

انود $$2 \times \{Cr \rightarrow Cr^{+3} + 3e^{-} \qquad E^{\circ}_{anode} = +0.74\ V\}$$

كاثود $$3 \times \{Cd^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Cd \qquad E^{\circ}_{cathode} = -0.40\ V\}$$

$$Cr + Cd^{+2} \rightarrow Cr^{+3} + Cd$$

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode}$$

$$E^{\circ}_{cell} = (+0.74\ V) + (-0.40\ V) = +0.34\ V$$

انواع الاقطاب :

1) **قطب فلز / ايون فلز :** نوع من الاقطاب المستخدمة في بناء الخلية الكلفانية ويتكون من غمر لوح من فلز في محلول ايونات ذلك الفلز مثل قطب الخارصين $Zn\ /Zn^{+2}$ الذي يتكون من غمر لوح من الخارصين في محلول كبريتات الخارصين و يمكن استعماله كانود او كاثود حسب تركيب الخلية الكلفانية .

2) **القطب الغازي :** نوع من الاقطاب المستخدمة في بناء الخلية الكلفانية ويتكون من ضخ غاز خلال انبوبة زجاجية بضغط معين داخل محلول يحتوي على ايونات ذلك الغاز ولكون الغاز غير موصل للكهربائية لذلك يستخدم سلك البلاتين كعنصر خامل يكون مثبت في الانبوبة الزجاجية ليعمل كسطح موصل للتيار الكهربائي مثل قطب الهيدروجين وقطب الكلور وقطب البروم .

3) **اقطاب التاكسد والاختزال :** نوع من الاقطاب المستخدمة في بناء الخلية الكلفانية و تتكون من غمر سلك من البلاتين او عمود من الكرافيت في محلول يحتوي على عنصر له حالتي تاكسد مختلفين مثل غمر سلك بلاتين في محلول يحتوي على ايونات Fe^{+2} , Fe^{+3} .

التعبير عن الخليه الكلفانيه كتابتاً :

يمكن التعبير عن الخليه الكلفانيه كتابتا وذلك بكتابة الانود على جهة اليسار والكاثود على جهة اليمين (بالنسبه للقاريء) ونفصل بينهما بالجسر الملحي وحسب الجدول المختصر التالي :

نوع القطب	الكاثود(−)	جسر ملحي	الانود(+)
قطب الفلز وايونه	Zn^{+2} (1M) | Zn	‖	Zn | Zn^{+2} (1M)
القطب الغازي	Cl^{-} (1 M) | Cl_2 (1atm) | Pt	‖	Pt | H_2 (1atm) | H^{+} (1M)
قطب التأكسد – الاختزال	Fe^{+3} (1M) ; Fe^{+2} (1M) | Pt	‖	Pt | Fe^{+2} (1M) ; Fe^{+3} (1M)

ملاحظات حول حفظ المحاليل في اواني فلزيه :

عندما يراد حفظ محلول لايونات فلز في إناء مصنوع من فلز اخر فان ذلك يتطلب عدم حصول تفاعل بين الاناء (الفلز) والمحلول (الايونات) أي عدم حصول اكسدة الاناء (ذوبانه) واختزال ايونات المحلول(ترسبها) بمعنى اخر ان تكون قيمة جهد الخلية سالبا وهذا يستوجب ان تكون قيمة جهد اختزال فلز الاناء اكبر من قيمة جهد اختزال ايون الفلز في المحلول (جهد تأكسد اوطأ) ، وفي هذه الحاله لايستطيع الفلز ان يختزل ايونات المحلول وبالمقابل لاتستطيع ايونات المحلول من اكسدة ذرات الفلز . ولغرض معرفة هل يتم الحفظ ام لا فاننا نتبع مايلي :

اولاً : يتم تركيب خليه كلفانيه من قطبين الاول انود يمثله الاناء والاخر كاثود تمثله ايونات المحلول ونكتب معادلتي نصفي الخليه ثم نجد جهد الخليه كما تعلمنا سابقا فاذا كان موجباً فلا يمكن الحفظ وذلك لحصول تفاعل بين الاناء والمحلول ، اما اذا كان سالباً فيمكن الحفظ لعدم حصول تفاعل بينهما .

ثانياً : يتم تركيب الخليه بحيث يكون قطب الكاثود هو الاناء(لامكانية حصول الاختزال عليه) وقطب الانود تمثله ايونات المحلول ثم نجد جهد الخليه فاذا كان موجبا يمكن الحفظ وان كان سالبا لايمكن الحفظ ...... (وتفضل الطريقة الاولى)

تمرين (14-4) : هل يمكن حدوث كل من تفاعلات التأكسد والاختزال الممثلة بالمعادلات الآتية تحت الظروف القياسية بشكل تلقائي، إذا علمت أنّ جهود الاختزال القياسية : $E^{\circ}_{Co^{+2}/Co} = -0.28\ V$ ، $E^{\circ}_{Ni^{+2}/Ni} = -0.25\ V$

$E^{\circ}_{Fe^{+2}/Fe} = -0.44\ V$ و $E^{\circ}_{Au^{+3}/Au} = +1.50\ V$

① $Ni_{(s)} + CO^{+2}_{(aq)} \rightarrow Ni^{+2}_{(aq)} + Co_{(S)}$

② $3Fe_{(S)} + 2Au^{+3}_{(aq)} \rightarrow 3Fe^{+2}_{(aq)} + 2Au_{(S)}$

الحل /

نحدد الانود والكاثود حسب معادلة التفاعل المكتوبه كما هي وليس حسب جهود الاختزال القياسيه المعطاة :

①

$$Ni \rightarrow Co^{+2} + 2e^{-} \qquad E^{\circ}_{anode} = +0.25\ V\}$$

$$Co^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Co \qquad E^{\circ}_{cathode} = -0.28\ V\}$$

$$Ni + CO^{+2} \rightarrow Ni^{+2} + Co$$

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode}$$

$$E^{\circ}_{cell} = (+0.25\ V) + (-0.28\ V) = -0.03\ V$$

جهد الخليه سالب لذلك فالتفاعل غير تلقائي ولكي يصبح تلقائي يجب قلب معادلة التفاعل .

② $3 \times \{Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e^- \}$ $E^\circ_{anode} = +0.44\ V \}$

$2 \times \{Au^{+3} + 3e^- \rightarrow Au \}$ $E^\circ_{cathode} = +1.50\ V\}$

$$3Fe + 2Au^{+3} \rightarrow 3Fe^{+2} + 2Au$$

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$$

$$E^\circ_{cell} = (+0.44\ V) + (+1.50) = +1.94\ V$$

جهد الخليه موجب لذلك فالتفاعل تلقائي

تمرين (4-15) : التفاعل العام لخليه كلفانيه كالاتي : $Cl_{2g} + 2Ag_s \rightarrow 2Cl^-_{aq} + 2Ag^+_{aq}$ عبر عن الخليه كتابتاً عند الظروف القياسيه ثم بين تفاعلي التأكسد والاختزال ؟

الحل /

يعبر عن تلك الخلية كتابةً على الصورة الآتية : $Ag | Ag^+ \ (1M) \parallel Cl^- \ (1M) | Cl_2 \ (1atm) | Pt$

تفاعل الاختزال عند الكاثود $Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$

تفاعل التأكسد عند الأنّود $2Ag \rightarrow 2Ag^+ + 2e^-$

ملاحظه / اذا ورد H_2 , Br_2 , Cl_2 في معادلة التفاعل فهذا يدل على كونه قطب غازي .

تمرين (4-16) : هل بامكان محلول HCl اذابة فلز الفضه الموجود في محلول يحتوي على ايون الفضه بتركيز 1M للخليه الاتيه علما جهد الاختزال القياسي للفضه يساوي +0.80 V : $Ag | Ag^+ (1M) \parallel H^+ \ (1M) | H_2 \ (1atm) | Pt$ ؟

معلومه : يقصد بذوبان الفلز في المحلول هو حدوث التفاعل بشكل تلقائي .

الحل /

حسب التعبير عن الخليه كتابةً فأن التفاعل المكتوب على اليسار هو الأنّود (تأكسد) والتفاعل المكتوب على اليمين هو الكاثود (اختزال) :

$$2Ag \rightarrow 2Ag^+ + 2e^- \qquad E^\circ_{anoed} = -0.80\ V$$

(انتبه : تم قلب اشارة جهد الاختزال القياسي للفضة لاننا اعتبرناه انود)

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad E^\circ_{cathode} = 0.00\ V$$

(يمكن حل السؤال حتى بعدم ذكر التعبير عن الخليه كتابتاً في السؤال وذلك بافتراض ان فلز الفضه أنوداً كما ذكرنا سابقاً)

ويمكن حساب جهد الخلية القياسي : $E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$

$$E_{cell} = (-0.80\ V) + (0.00\ V) \Rightarrow E_{cell} = -0.80\ V$$

قيمة جهد الخلية سالبة فالتفاعل غير تلقائي لايمكن إذابة فلز الفضة في مثل تلك الخلية.

سؤال (4-10): ايهما يحرر الهيدروجين الالمنيوم ام الذهب عند تفاعلها مع الحوامض المخففه إذا علمت أنّ جهد الاختزال القياسي للالمنيوم = -1.66 V وللذهب = +1.50 V ، ولماذا ؟

الحل /

لكي يتحرر غاز الهيدروجين يجب أن تجري عملية اختزال لأيونات الهيدروجين . لذا يجب أنّ يكون كاثود، وعند النظر إلى جهود الاختزال القياسية لكل من : الالمنيوم والذهب نلاحظ ان احدهما موجب (اعلى من جهد الاختزال القياسي للهيدروجين 0.00 V) والاخر سالب (ادنى من جهد الاختزال القياسي للهيدروجين 0.00 V) وعلية سنختار الادنى (حسب قاعدة الاعلى هو كاثود والادنى هو انود) ليكون انوداً وهو الالمنيوم :

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$$

$E^\circ_{cell} = (+1.66\ V) + (0.00\ V)$ ⇨ (تقلب اشارة جهد الاختزال القياسي للالمنيوم)

$E^\circ_{cell} = +1.66\ V$ ⇨ جهد الخليه موجب(تفاعل تلقائي يتحرر الغاز) اذن الاختيار مقبول

اما اذا اخترنا الذهب : (تقلب اشارة جهد اختزاله) $E^\circ_{cell} = (-1.50\ V) + (0.00\ V)$

$E^\circ_{cell} = -1.50\ V$ ⇨ جهد الخليه سالب (تفاعل غيرتلقائي لايتحرر الغاز)اذن الاختيار غير مقبول

سؤال (11-4): هل يجري تفاعل الخليه المعبر عنها كتابتاً ادناه تلقائيا ام لا علما ان جهود الاختزال القياسيه للحديد = +0.77 V وللبروم = +1.07 : $Pt\,|Fe^{+2}\ (1\ M)\,;\ Fe^{+3}\ (1\ M)\,||Br^-\ (1\ M)|\ Br_2\ (1\ atm)\ |\ Pt$

الحل /

نكتب تفاعل الانود والكاثود على ضوء ما معبر عن الخلية كتابة وكما يلي :

$$2Fe^{+2} \rightarrow 2Fe^{+3} + 2\,e^- \qquad E^\circ_{anode} = -0.77\ V$$

$$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^- \qquad E^\circ_{cathode} = +1.07$$

$$2Fe^{+2} + Br_2 \rightarrow 2Fe^{+3} + 2Br^-$$

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$$

$$E_{cell} = (-0.77\ V) + (+1.07\ V)$$

$$E_{cell} = +0.30\ V$$

جهدالخلية موجب اذن الخليه تعمل تلقائياً أي ان ايون الحديد يستطيع اختزال البروم و لا يستطيع اكسدة البروم لان جهد اختزاله اقل من جهد اختزال البروم

سؤال (14-4): هل يمكن حفظ محلول ملح الطعام في أناء من النحاس؟ علما أنّ جهود الاختزال القياسية للنحاس +0.34 V وللصوديوم −2.70 V ؟

الحل /

نعتبر اناء النحاس انودا (تقلب اشارة جهد اختزاله) والصوديوم كاثودا ونجد جهد الخليه القياسي فاذاكان موجبا فلا يمكن الحفظ :

$$Cu \rightarrow Cu^{+2} + 2\,e^- \qquad E^\circ_{anode} = -0.34\ V$$

$$2Na^+ + 2e^- \rightarrow 2Na \qquad E^\circ_{cathode} = -2.70\ V$$

$$Cu + 2Na^+ \rightarrow Cu^{+2} + 2Na$$

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$$

$$E_{cell} = (-0.34\ V) + (-2.70\ V)$$
$$E_{cell} = -3.04\ V$$

جهد الخليه سالب اذن الخلية لا تعمل بشكل تلقائي وعليه ..... يمكن الحفظ لعدم حصول تفاعل بين ايونات المحلول واناء النحاس

سؤال (4-42) : طلب من احد الطلبة في المختبر حفظ محلول $CuSO_4$ فقام بحفظها في قنينة مصنوعة من الالمنيوم أكان الطالب موفقاً ام لا في عمله هذا ولماذا ؟ علماً بأن جهود الاختزال القياسية $Al^{+3} = -1.66\ V$ و $Cu^{+2} = 0.34V$ ؟

الحل /

لكي يكون الطالب موفقاً في عمله يجب ان لايحصل تفاعل بين محلول $CuSO_4$ واناء الالمنيوم وهذا يتحقق عندما يكون جهد الخلية الافتراضية سالب :

نعتبر اناء الالمنيوم انودا (تقلب اشارة جهد اختزاله) والنحاس كاثودا ونجد جهد الخليه القياسي فاذاكان موجبا فلا يمكن الحفظ :

$$2\{Al \rightarrow Al^{+3} + 3e^-\} \qquad E^{\circ}_{anode} = +1.66\ V$$
$$3\{Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu\} \qquad E^{\circ}_{cathode} = +0.34V$$
$$2Al + 3Cu^{+2} \rightarrow 2Al^{+3} + 2Cu$$
$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode}$$
$$E_{cell} = (+1.66\ V) + (+0.34V)$$
$$E_{cell} = +2.0\ V$$

جهد الخليه موجب اذن الخلية تعمل بشكل تلقائي وعليه ..... فأن الطالب غير موفق في عمله هذا .

إثرائي :هل يمكن حفظ محلول كبريتات النحاس $CuSO_4$ في أنّاء من النيكل ام لايمكن بين ذلك مع ذكر السبب؟ علماً أنّ جهود الاختزال القياسية للنحاس +0.34 V وللنيكل -0.24 V ؟

الحل /

نعتبر اناء النيكل انودا (تقلب اشارة جهد اختزاله) والنحاس كاثودا ونجد جهد الخليه القياسي فاذاكان موجبا فلا يمكن الحفظ :

$$Ni \rightarrow Ni^{+2} + 2e^- \qquad E^{\circ}_{anode} = +0.24\ V$$
$$Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu \qquad E^{\circ}_{cathode} = +0.34\ V$$
$$Ni + Cu^{+2} \rightarrow Ni^{+2} + Cu$$
$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode}$$
$$E_{cell} = (+0.24\ V) + (+0.34\ V)$$
$$E_{cell} = +0.58\ V$$

جهد الخليه موجب اذن الخلية تعمل تلقائياً وعليه .....لا يمكن الحفظ لحصول تفاعل بين ايونات المحلول واناء النيكل

سؤال (4-23): للخلية الآتية : $Al\,|\,Al^{+3}(1\ M)\,||\,Cd^{+2}\ (1\ M)\,|\,Cd$ إذا علمت أنّ جهد الخلية القياسي يساوي +1.26 V وجهد الاختزال القياسي للكادميوم يساوي -0.40 V إحسب جهد الاختزال القياسي للالمنيوم؟

الحل /

$$2 \times \{Al \rightarrow Al^{+3} + 3e^- \} \qquad E^\circ_{anode} = ?\ V$$

$$3\times \{ Cd^{+2} + 2e^- \rightarrow Cd \} \qquad E^\circ_{cathode} = -0.40\ V$$

$$Al + Cd^{+2} \rightarrow Al^{+3} + Cd$$

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$$

$$+1.26 = E^\circ_{anode} + (-0.40\ V) \qquad \Rightarrow \qquad E^\circ_{anode} = +1.66\ V$$

وهذا يمثل جهد التأكسد للالمنيوم اما جهد الاختزال فهو نفسه بعكس الاشاره ⋘ $-1.66\ V$

إثرائي : أريد من احد الطلاب كتابة تفاعل لخلية فولتائية قطبيها من الكوبلت والكلور القياسيان فكتبها بالشكل الاتي :

$Co^{+2} + 2Cl^- \rightarrow Cl_2 + Co$ أكان تعبير االطالب صحيحاً أم خاطئاً في كتابته للتفاعل، علما ان :

$E^\circ_{Co^{+2}/Co} = -0.28\ V \quad , \quad E^\circ_{Cl_2/Cl^-} = +1.36\ V$ ؟

الحل /

من المعادلة يظهر أن ايونات الكوبلت تعاني اختزال لذلك فهو كاثود وان ايونات الكلور تعاني اكسده لذلك فهي انود

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^- \qquad E^\circ_{anode} = -1.36\ V$$

$$Co^{+2} + 2e^- \rightarrow Co \qquad E^\circ_{cathode} = -0.28\ V$$

$$Co^{+2} + 2Cl^- \rightarrow Cl_2 + Co$$

$$E_{cell} = E_{anode} + E_{cathode}$$

$$E_{cell} = (-1.36\ V) + (-0.28\ V) \qquad \rightarrow \qquad E_{cell} = -1.64\ V$$

بما ان جهد الخليه قيمه سالبه هذا يعني ان التفاعل غير تلقائي وان الخليه لاتعمل وعليه فان الطالب كان خاطئا .

إثرائي : هل تفضل حفظ نترات الكوبلت في إناء مصنوع من الخارصين أم من النحاس ؟ ولماذا ؟ اذا علمت ان :

$E^\circ_{Cu^{+2}/Cu} = +0.34\ V \quad , \quad E^\circ_{Zn^{+2}/Zn} = -0.76\ V \quad , \quad E^\circ_{Co^{+2}/Co} = -0.28\ V$

الحل /

لكي نضمن عدم حصول تفاعل نجعل ايونات المحلول تمثل قطب الكاثود ونختار للانود الاناء الفلزي الذي جهد تاكسده الاوطأ (جهد اختزاله الاعلى) وعليه سنختار فلز النحاس :

$$Cu \rightarrow Cu^{+2} + 2e^- \qquad E^\circ_{anode} = -0.34\ V$$

$$Co^{+2} + 2e^- \rightarrow Co \qquad E^\circ_{cathode} = -0.28\ V$$

$$Co^{+2} + Cu \rightarrow Cu^{+2} + Co$$

$$E_{cell} = E_{anode} + E_{cathode}$$

$$E_{cell} = (-0.34\ V) + (-0.28\ V) \quad \gg \quad E_{cell} = -0.62\ V$$

اذن الخلية لا تعمل لان قيمة جهدها بالسالب وعليه الاختيار مقبولاً .

أما إذا اخترنا الاناء المصنوع من فلز الخارصين سيكون لدينا قطبان قطب الانود ويمثله فلز الخارصين (الاناء) وقطب الكاثود ويمثله ايونات الكوبلت :

$$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^- \qquad E^\circ_{anode} = +0.76\ V$$
$$Co^{+2} + 2e^- \rightarrow Co \qquad E^\circ_{cathode} = -0.28\ V$$
$$Co^{+2} + Zn \rightarrow Zn^{+2} + Co \qquad E_{cell} = +0.48\ V$$

الخلية تعمل لانها جهدها بالموجب . إذن لايمكن الحفظ لحصول تفاعل بين الاناء والايونات . والاختيار غير مقبول

إثرائي : احسب جهد الاختزال القياسي لقطب النيكل اذاعلمت ان جهد الخليه الاتيه في $25\ ^\circ C$ يساوي $+0.25\ V$ واكتب تفاعلها العام :

$$Ni \mid Ni^{+2}\ (1M) \parallel H^+\ (1M) \mid H_2\ (1atm) \mid Pt$$

الحل //

$$Ni \rightarrow Ni^{+2} + 2e^- \qquad E^\circ_{anode} = ?$$
$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad E^\circ_{cathode} = 0.0\ V$$
$$Ni + 2H^+ \rightarrow Ni^{+2} + H_2$$
$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$$
$$+0.25 = E^\circ_{anode} + 0.0 \qquad \rightarrow \qquad E^\circ_{anode} = +0.25\ V$$

وهذا يمثل جهد التأكسد القياسي للانود (لقطب لنيكل) وعليه فان جهد الاختزال له هو نفسه بعكس الاشاره ← $-0.25\ V$

واجب / خلية فولتائية قطباها قياسيان هما الفضة والخارصين ، أكتب تفاعلها العام ، واحسب جهدها القياسي ثم عبر عنها كتابةً :

$$E^\circ_{Zn^{+2}/Zn} = -0.76\ V \quad , \quad E^\circ_{Ag^+/Ag} = +0.80\ V$$

العلاقة بين جهد الخلية وثابت الاتزان والطاقة الحرة :

يمكن حساب الطاقة الكهربائيه التي تنتجها الخليه الكلفانيه حسب المعادله :

الطاقة الكهربائيه (J) = جهد الخلية (V) × الشحنة الكليه (C)

وحيث ان الشحنه الكليه تساوي حاصل ضرب عدد مولات الالكترونات (عدد مولات الالكترونات المحذوفه عند كتابة التفاعل العام للخليه) في الشحنه الكليه لمول واحد من الالكترونات وتسمى بالفاراداي F :

الطاقة الكهربائيه (J) = جهد الخلية E°_{cell} × عدد مولات الالكترونات (n) × ثابت فاراداي (F)

⇨ الطاقة الكهربائيه = nFE°_{cell}

يمكن حساب ثابت فاراداي من حاصل ضرب عدد افوكادرو × شحنة الالكترون :

$$F = 6.023 \times 10^{23} * 1.6 \times 10^{-19}\ (C) \rightarrow F \cong 96500\ \frac{C}{mol\ .\ e}$$

سؤال (4-4): احسب ثابت فاراداي وبين وحداته ؟ الجواب اعلاه .

ان الطاقة الكهربائيه الناتجه من الخلايا الكلفانيه تساوي الطاقه الحره ولكن بعكس الاشاره :

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{cell}$$

وكما تعرفنا سابقا على العلاقه بين طاقة كبس الحره القياسيه وثابت الاتزان ⇦ $\Delta G^\circ = -RTln\ K_{eq}$

وبالاستعاضه عن ΔG° : $-RT\ln K_{eq} = -nFE^{\circ}_{cell}$

وباعادة الترتيب : $E^{\circ}_{cell} = \frac{RT}{nF}\ln K_{eq}$

ويمكن تبسيط المعادله بالتعويض عن (R =8.314) و (T =298 K) و (F = 96500) نحصل على :

$$E^{\circ}_{cell} = \frac{0.026}{n}\ln K_{eq}$$

ملاحظه:تستخدم هذه المعادله فقط عند درجة حراره 25 ℃ أو 298 K

تمرين (17-4) : إحسب ΔG° لتفاعل الخلية القياسي الآتية عند درجة حرارة 25 ℃ : $3Hg_2^{+2} + 2Cr \rightarrow 6Hg + 2Cr^{+3}$

اذا علمت ان جهود الاختزال القياسيه للزئبق = +0.85 V ، وللكروم -0.74 V ؟

$$2Cr \rightarrow 2Cr^{+3} + 6e^- \qquad E^{\circ}_{anode} = +0.74\ V$$

$$3\times\{\ Hg_2^{+2} + 2e^- \rightarrow 2Hg\ \} \qquad E^{\circ}_{cathode} = +0.85\ V$$

$$3Hg_2^{+2} + 2Cr \rightarrow 6Hg + 2Cr^{+3}$$

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode}$$

$$E^{\circ}_{cell} = (+0.74\ V) + (+0.85) \quad \gg \quad E^{\circ}_{cell} = +1.59\ V$$

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}_{cell}$$

$$\Delta G^{\circ} = 6\ mol \times 96500\ C/mol \times (+1.59)\ V \quad \ggg \quad \Delta G^{\circ} = -920610\ j/mol$$

تمرين (18-4) : لتفاعل الخلية القياسي الآتي عند درجة حرارة 25 ℃ : $2Fe^{+3}{}_{(aq)} + 2I^-{}_{(aq)} \rightarrow 2Fe^{+2}{}_{(aq)} + I_{2(S)}$

إذا علمت أنّ جهود الاختزال القياسية : $E^{\circ}_{I_2/I^-} = +0.53\ V$ ، $E^{\circ}_{Fe^{+3}/Fe} = +0.77\ V$ ، ، إحسب:

أ -جهد الخلية القياسي .   ب -طاقة كبس الحرة القياسية .   ج -ثابت الاتزانّ ؟

الحل /

$$2I^- \rightarrow I_2 + 2e^- \qquad E^{\circ}_{anode} = -0.53\ V$$

$$2Fe^{+3} + 2e^- \rightarrow 2Fe^{+2} \qquad E^{\circ}_{cathode} = +0.77\ V$$

$$2Fe^{+3}{}_{(aq)} + 2I^-{}_{(aq)} \rightarrow 2Fe^{+2}{}_{(aq)} + I_{2(S)}$$

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode}$$

$$E^{\circ}_{cell} = (-0.53V) + (+0.77) \quad \gg \quad E^{\circ}_{cell} = +0.24\ V$$

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}_{cell}$$

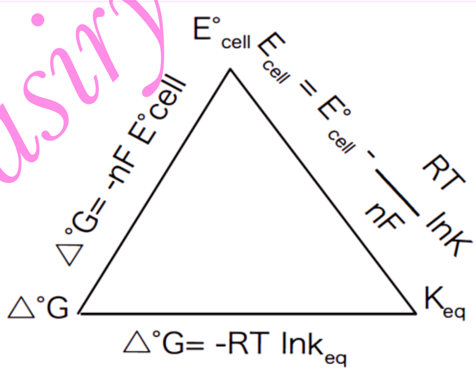
$$\Delta G^{\circ} = -2\ mol \times 96500\ C/mol \times (+0.24)\ V \quad \ggg \quad \Delta G^{\circ} = -46320\ j/mol$$

$$E^{\circ}_{cell} = \frac{0.026}{n}\ln K_{eq}$$

$$+0.24\ V = \frac{0.026}{2}\ln K_{eq} \quad \rightarrow \quad K_{eq} = 1\times 10^{8}$$

سؤال (4-5): اكتب العلاقة التي تربط ΔG° مع K_{eq} مع E°_{cell} وعرف الرموز التي تحتويها جميعها ؟

الحل /



سؤال (4-2) : عند الظروف القياسية اي تفاعل سيجري تلقائياً في محلول مائي يحتوي على أيونات Fe^{+3} , Fe^{+2} , Ce^{+3} , Ce^{+4} إحسب K_{eq} و ΔG° لذلك التفاعل .إذا علمت أنّ جهود الاختزال القياسية :

$E^\circ_{Fe^{+3}/Fe^{+2}} = +0.77\ V$ و $E^\circ_{Ce^{+4}/Ce^{+3}} = +1.61\ V$ ؟

الحل /

$$Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + e^- \qquad E^\circ_{anode} = -0.77\ V$$

$$Ce^{+4} + e^- \rightarrow Ce^{+3} \qquad E^\circ_{cathode} = +1.61\ V$$

$$Fe^{+2}{}_{(aq)} + Ce^{+4}{}_{(aq)} \rightarrow Fe^{+3}{}_{(aq)} + Ce^{+3}{}_{(eq)} :$$

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$$

$$E^\circ_{cell} = (-0.77\ V) + (+1.61) \quad \gg E^\circ_{cell} = +0.84\ V$$

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{cell}$$

$$\Delta G^\circ = 1\ mol \times 96500\ C/mol \times (+0.84)\ V \quad \ggg \quad \Delta G^\circ = -81060\ j/mol$$

$$E^\circ_{cell} = \frac{0.026}{n} \ln K_{eq}$$

$$+0.84\ V = \frac{0.026}{1} \ln K_{eq} \rightarrow K_{eq} = 1.1 \times 10^{14}$$

سؤال (4-9): اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية لانصاف التفاعلات الاتية عند 25 ℃ هي :

$$PbSO_4 + e^- \rightarrow Pb + SO_4^{-2} \qquad E^\circ = -0.359\ V$$

$$PbI_2 + e^- \rightarrow Pb + 2I^- \qquad E^\circ = +1.365\ V$$

احسب ثابت الاتزان للتفاعل الاتي : $PbSO_4 + 2I^- \rightarrow PbI_2 + SO_4^{-2}$ ؟

الحل /

$$PbSO_4 + \cancel{e^-} \rightarrow \cancel{Pb} + SO_4^{-2} \qquad E^\circ = -0.359\ V$$

$$\cancel{Pb} + 2I^- \rightarrow PbI_2 + \cancel{e^-} \qquad E^\circ = -1.365\ V$$

$$PbSO_4 + 2I^- \rightarrow PbI_2 + SO_4^{-2}$$

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode}$$

$$E^{\circ}_{cell} = (= -1.365\ V) + (-0.359) \quad \gg \quad E^{\circ}_{cell} = -1.724\ V$$

$$E^{\circ}_{cell} = \frac{0.026}{n} \ln K_{eq}$$

$$-1.724 = \frac{0.026}{1} \ln K_{eq} \quad \rightarrow \quad K_{eq} = 1.6 \times 10^{-29}$$

سؤال (4-18): لماذا يجب ان يكون جهد الخليه موجباً ؟

الحل / نعلم ان التغيير في طاقة كبس $\Delta G°$ أو ΔG يكون ذو قيمه سالبه اذا كان التفاعل يحصل بصورة تلقائيه وترتبط E°cell و Ecell مع $\Delta G°$ و ΔG على التوالي بالعلاقات الآتية : $\Delta G° = -nF E°cell$ و $\Delta G = -nF Ecell$ لذلك يجب أنّ تكون قيم E°cell أو Ecell ذات قيمة موجبة لتكون $\Delta G°$ و ΔG سالبة .

إثرائي :احسب ثابت الاتزان للتفاعل الاتي : $Sn_{(S)} + Pb^{+2}{}_{(aq)} \rightarrow Sn^{+2}{}_{(aq)} + Pb_{(S)}$ علما ان جهود الاختزال القياسيه : $E^{\circ}_{Sn^{+2}/Sn} = -0.14\ V$ و $E^{\circ}_{Pb^{+2}/Pb} = -0.13\ V$ ؟

الحل /

$$Sn \rightarrow Sn^{+2} + 2e^- \qquad E^{\circ}_{anode} = +0.14\ V$$

$$Pb^{+2} + 2e^- \rightarrow Pb \qquad E^{\circ}_{cathode} = -0.13\ V$$

$$Sn_{(S)} + Pb^{+2}{}_{(aq)} \rightarrow Sn^{+2}{}_{(aq)} + Pb_{(S)}$$

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode}$$

$$E^{\circ}_{cell} = (+0.14) + (-0.13) \quad \gg \quad E^{\circ}_{cell} = +0.01\ V$$

$$E^{\circ}_{cell} = \frac{0.026}{n} \ln K_{eq} \quad \gg \quad +0.01\ V = \frac{0.026}{2} \ln K_{eq} \quad \gg \quad K_{eq} = 2.16$$

سؤال (4-43) : اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية Cu^{+1} و Cu^{+2} على التوالي $0.52V$ و $0.34V$ احسب $\Delta G°$ لتفاعل الخلية الآتية : $2Cu^{+1} \rightarrow Cu^{+2} + Cu$ ؟

الحل /

لكي تتحقق معادلة تفاعل الخلية المطلوب يقلب تفاعل اختزال Cu^{+2} الى تفاعل اكسدة :

$$Cu^{+1} \rightarrow Cu^{+2} + \cancel{e^-} \qquad E^{\circ}_{anode} = -0.34V$$

$$Cu^{+1} + \cancel{e^-} \rightarrow Cu \qquad E^{\circ}_{cathode} = +0.52V$$

$$2Cu^{+1} \rightarrow Cu^{+2} + Cu$$

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode}$$

$$E^{\circ}_{cell} = (-0.34\ V) + (+0.52) \quad \gg \quad E^{\circ}_{cell} = +0.18\ V$$

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}_{cell}$$

$$\Delta G^{\circ} = -2\ mol \times 96500\ C/mol \times (+0.18)V \quad \Rightarrow \quad \Delta G^{\circ} = -34740\ j/mol$$

اعتماد جهد الخلية على التركيز (معادلة نيرنست) :

قد نحتاج في احيان كثيره الى التعامل مع خلايا كهربائيه ذات تراكيز تختلف عن (1M) لذلك تم ايجاد علاقه تربط جهد الخليه غير القياسي مع تراكيز مكونات الخليه سميت بمعادلة نيرنست :

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

حاصل القسمه $(Q) = \frac{[\text{تراكيز الايونات الناتجة}]^{\alpha}}{[\text{تراكيز الايونات المتفاعلة}]^{\alpha}}$ ، α : عدد مولات الايونات حسب معادلة التفاعل الموزونه .

وعند درجة 25 °C يمكن تبسيط المعادله بالتعويض عن (R =8.314) و (T =298 K) و (F = 96500) نحصل على :

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln Q$$

مثلاً يمكن كتابة معادلة نيرنست للخلية التاليه التي جهدها القياسي يساوي +0.25 V : $Ni + 2H^{+} \rightarrow Ni^{+2} + H_2$

عند 25 °C كالاتي :

$$E_{cell} = (+0.25) - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[Ni^{+2}]}{[H^{+}]^2}$$

ملاحظات :

1) تراكيز المواد الصلبه والسائله تساوي واحد لذلك لاتكتب في حاصل التفاعل Q
2) عند ربط قطبين مختلفين بالتركيز وكلاهما لنفس العنصر نعتبر القطب الاقل تركيز هو الانود والاعلى تركيز هو الكاثود
3) لايعتمد جهد الخليه الغير قياسي في تحديد تلقائية التفاعل ويقتصر ذلك على جهد الخليه القياسي
4) لحساب جهد قطب معين عند اي تركيز نطبق معادلة نيرنست على معادلة اختزاله حصراً

سؤال (4-39): اذا علمت ان جهود الاختزال القياسيه : $E^{\circ}_{Zn^{+}/Zn} = -0.76\ V$ و $E^{\circ}_{Ag^{+}/Ag} = -0.80\ V$ اجب عماياتي :

① ماذا تتوقع اذا عملت خليه فولتائيه تحتوي على لوحي من الخارصين والفضه في محاليل من الكتروليتاتهم تركيز كل منها 1M أي من اللوحين تقل كتلته وأي منه سوف تزداد ولماذا ؟

② ماقيمة الطاقه الحره لخليه فولتائيه متكونه من قطب الخارصين القياسي وقطب الفضه في محلول من ايونات الفضه تركيزه 0.1 M ؟

الحل /

①

$$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^{-} \qquad E^{\circ}_{anode} = -0.76\ V$$

$$2Ag^{+} + e^{-} \rightarrow 2Ag \qquad E^{\circ}_{cathode} = +0.80\ V$$

$$Zn + 2Ag^{+} \rightarrow Zn^{+2} + 2Ag \qquad E^{\circ}_{cell} = +1.56\ V$$

بما ان جهد الخليه موجب فالتفاعل تلقائي كما هو مكتوب اي ان الزنك يتأكسد (يذوب) تقل كتلته والفضه يختزل (يترسب) تزداد كتلته

②

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Zn^{+2}]}{[Ag^{+}]^2}$$

$$E_{cell} = (+1.56\ V) - \frac{0.026}{2} \ln \frac{1}{[0.1]^2} \gg E_{cell} = +1.5\ V$$

$$\Delta G = -nFE_{cell}$$

$$\Delta G = -2 \times 96500 \left(\frac{C}{mol}\right) \times +1.5\ V \rightarrow \Delta G = -289500\ j/mol$$

تمرين (4-19) : باستخدام الخلية الكلفانية الموضحة في الشكل ادناه في تجربة وجد أنّ E_{cell} للخلية تساوي 0.73 V عند 25 °C افترض أنّ $[Zn]^{+2} = 0.1\ M$ وضغط غاز الهيدروجين = 1 atm إحسب التركيز المولاري لايونات H^+ إذا علمت أنّ $E^{\circ}_{Zn^{+2}/Zn} = -0.76\ V$ ؟

الحل /

$$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^- \qquad E^{\circ}_{anode} = +0.76\ V$$
$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad E^{\circ}_{cathode} = 0.00\ V$$
$$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{+2} + H_2$$
$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode}$$
$$E^{\circ}_{cell} = (+0.76\ V) + (0.00\ V) \quad \gg \quad E^{\circ}_{cell} = +0.76\ V$$
$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Zn^{+2}]}{[H^+]^2}$$
$$0.45V = 0.76 - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[0.1]}{[H^+]^2} \quad \gg \quad [H^+] = 0.1M$$

تمرين (4-20) : احسب E°_{cell} , E_{cell} , ΔG للخلية الآتية: $Mg\,|\,Mg^{+2}\ (0.05\ M)\,||Sn^{+2}\ (0.04\ M)\,|\,Sn$

اذاعلمت ان جهود الاختزال القياسيه للقصدير = -0.14 V وللمغنيسيوم = -2.37 V ؟

$$Mg \rightarrow Mg^{+2} + 2e^- \qquad E^{\circ}_{anode} = +2.37\ V$$
$$Sn^{+2} + 2e^- \rightarrow Sn \qquad E^{\circ}_{cathode} = -0.14\ V$$
$$Mg + Sn^{+2} \rightarrow Mg^{+2} + Sn$$
$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode}$$
$$E^{\circ}_{cell} = (+2.37\ V) + (-0.14\ V) \quad \gg \quad E^{\circ}_{cell} = +2.23\ V$$
$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Mg^{+2}]}{[Sn^{+2}]}$$
$$E_{cell} = (+2.23\ V) - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[0.05]}{[0.04]} \quad \gg \quad E_{cell} = +2.227\ V$$
$$\Delta G = -nFE_{cell}$$
$$\Delta G = -2 \times 96500 \left(\frac{C}{mol}\right) \times +2.227\ V \quad \rightarrow \quad \Delta G = -429811\ j/mol$$

سؤال (4-6): اكتب معادلة نيرنست وعرف جميع الرموز التي تحتويها ؟

الجواب : اعلاه

إثرائي: إحسب E°_{cell} , E_{cell} , ΔG لتفاعلات الخلايا الآتية :

$$Mg_{(S)} + Sn^{+2}{}_{(aq)} \rightarrow Mg^{+2}{}_{(aq)} + Sn_{(S)} \quad ; \quad [Mg^{+2}] = 0.05M\ ,\ [Sn^{+2}] = 0.04M$$
$$3Zn_{(S)} + 3Cr^{+3}{}_{(aq)} \rightarrow 3Zn^{+2}{}_{(aq)} + 2Cr_{(S)} \quad ; \quad [Cr^{+3}] = 0.01M\ ,\ [Zn^{+2}] = 0.001M$$

اذا علمت ان جهود الاختزال القياسيه : $E^{\circ}_{Zn^{+2}/Zn} = -0.76\ V$ و $E^{\circ}_{Sn^{+2}/Sn} = -0.14\ V$ و $E^{\circ}_{Mg^{+2}/Mg} = -2.37\ V$

الحل /

$$Mg \rightarrow Mg^{+2} + 2e^- \qquad E^\circ_{anode} = +2.37\ V$$

$$Sn^{+2} + 2e^- \rightarrow Sn \qquad E^\circ_{cathode} = -0.14\ V$$

$$Mg + Sn^{+2} \rightarrow Mg^{+2} + Sn$$

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$$

$$E^\circ_{cell} = (+2.37\ V) + (-0.14\ V) \quad \gg \quad E^\circ_{cell} = +2.23\ V$$

$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Mg^{+2}]}{[Sn^{+2}]}$$

$$E_{cell} = (+2.23\ V) - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[0.05]}{[0.04]} \quad \gg \quad E_{cell} = +2.227\ V$$

$$\Delta G = -nFE_{cell}$$

$$\Delta G = -2 \times 96500 \left(\frac{C}{mol}\right) \times +2.227\ V \quad \rightarrow \quad \Delta G = -429811\ j/mol$$

والمعادله الثانيه :

$$3Zn \rightarrow 3Zn^{+2} + 6e^- \qquad E^\circ_{anode} = +0.76\ V$$

$$2Cr^{+3} + 6e^- \rightarrow 2Cr \qquad E^\circ_{cathode} = -0.74\ V$$

$$3Zn + 2Cr^{+3} \rightarrow 3Zn^{+2} + 2Cr$$

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$$

$$E^\circ_{cell} = (+0.76\ V) + (-0.74\ V) \quad \gg \quad E^\circ_{cell} = +0.02\ V$$

$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Zn^{+2}]^3}{[Cr^{+3}]^2}$$

$$E_{cell} = (+2.23\ V) - \frac{0.026}{6} \ln \frac{[0.05]}{[0.04]} \quad \gg \quad E_{cell} = +0.07\ V$$

$$\Delta G = -nFE_{cell}$$

$$\Delta G = -6 \times 96500 \left(\frac{C}{mol}\right) \times +0.07\ V \quad \rightarrow \quad \Delta G = -40530\ j/mol$$

سؤال (4-20): خلية كلفأنّية تفاعلها العام في درجة 25 °C :

$$Cu^{+2}_{(aq)}[0.01\ M] + Cd_{(s)} \rightarrow Cu_{(s)} + Cd^{+2}_{(aq)}[0.1\ M]$$

وجهدها القياسي يساوي = 0.74 V + إحسب التغيير في الطاقة الحرة ؟

الحل /

$$Cd \rightarrow Cd^{+2} + 2e^- \qquad E^\circ_{anode} = ?\ V$$

$$Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu \qquad E^\circ_{cathode} = ?\ V$$

$$Cu^{+2}_{(aq)} + Cd_{(s)} \rightarrow Cu_{(s)} + Cd^{+2}_{(aq)}$$

$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Cd^{+2}]}{[Cu^{+2}]}$$

$$E_{cell} = (+0.74\ V) - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[0.1]}{[0.01]} \quad \gg \quad E_{cell} = +0.71\ V$$

$$\Delta G = -nFE_{cell}$$

$$\Delta G = -2 \times 96500 \left(\frac{C}{mol}\right) \times +0.71\ V \quad \rightarrow \quad \Delta G = -137030\ j/mol$$

سؤال (28-4): إحسب التغيير في الطاقة الحرة لتفاعل الخلية الآتي : $Mg \mid Mg^{+2}$ (1 M) || Br^{-1} (0.1 M) | Br_2 (1 atm) | Pt

في درجة 25 ℃ إذا علمت أنّ جهود الاختزال القياسية للمغنيسيوم = -2.37 V ، وللبروم = +1.07 V ؟

الحل /

$$Mg \rightarrow Mg^{+2} + 2e^- \qquad E^\circ_{anode} = +2.3\ V$$
$$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^- \qquad E^\circ_{cathode} = +1.07\ V$$
$$Mg_{(s)} + Br_{2(g)} \rightarrow Mg^{+2}{}_{(aq)} + 2Br^-{}_{(aq)}$$
$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$$
$$E^\circ_{cell} = (+2.3\ V) + (+1.07\ V) \gg E^\circ_{cell} = +3.44$$
$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{0.026}{n}\ln\frac{[Mg^{+2}][Br^-]^2}{1} \gg E_{cell} = (+3.44\ V) - \frac{0.026}{2}\ln\frac{[1][0.1]^2}{1}$$
$$E_{cell} = +3.50\ V \Rightarrow \Delta G = -nFE_{cell}$$
$$\Delta G = -2 \times 96500\left(\frac{C}{mol}\right) \times +3.50\ V \rightarrow \Delta G = -675500\ j/mol$$

سؤال (21-4): ما مقدار التغيير في الطاقة الحرة للخلية الآتية في درجة 25 ℃ علما أنّ : $K_{eq} = 2.3\times10^4$ وان التفاعل العام لتلك الخلية:

$$2H^+{}_{(aq)}[1\ M] + Pb_{(s)} \rightarrow H_{2(g)} + Pb^{+2}{}_{(aq)}[0.01\ M]$$

الحل /

$$Pb \rightarrow Pb^{+2} + 2e^- \qquad E^\circ_{anode} = ?\ V$$
$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad E^\circ_{cathode} = ?\ V$$
$$2H^+{}_{(aq)} + Pb_{(s)} \rightarrow H_{2(g)} + Pb^{+2}{}_{(aq)}$$
$$E^\circ_{cell} = \frac{0.026}{n}\ln K_{eq} \gg E^\circ_{cell} = \frac{0.026}{2}\ln 2.3\times10^4 \gg E^\circ_{cell} = 0.13\ V$$
$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{0.026}{n}\ln\frac{[Pb^{+2}]}{[H^+]^2} \gg E_{cell} = 0.13 - \frac{0.026}{2}\ln\frac{[0.01]}{[1]^2} \gg E_{cell} = 0.189\ V$$
$$\Delta G = -nFE_{cell} \gg \Delta G = -2\times96500\left(\frac{C}{mol}\right)\times +0.189\ V \gg \Delta G = -36515\ j/mol$$

سؤال (7-4) : إحسب جهد الخليه القياسي لخلية المكونة من نصفي التفاعل Zn/Zn^{+2} و SHE وكم سيكون جهد الخلية E_{cell} إذا كان : $[H^+] = 1.8\ M$, $P_{H_2} = 1\ atm$, $[Zn^{+2}] = 0.45\ M$ إذا علمت أنّ جهد الاختزال القياسي $E^\circ_{Zn^{+2}/Zn} = -0.76\ V$ ؟

الحل /

$$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^- \qquad E^\circ_{anode} = +0.76\ V$$
$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad E^\circ_{cathode} = 0.00\ V$$
$$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{+2} + H_2$$
$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$$

$$E^{\circ}_{cell} = (+0.76\ V) + (0.00) \quad \gg \quad E^{\circ}_{cell} = +0.76\ V$$

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Zn^{+2}]}{[H^{+}]^2}$$

$$E_{cell} = (+0.76\ V) - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[0.45]}{[1.8]^2} \quad \gg \quad E_{cell} = +0.79\ V$$

سؤال (13-4): احسب جهد قطب غاز H_2 في $25\ ^{\circ}C$ وضغط $1\ atm$ اذا علمت ان PH محلوله الالكتروليتي = 1 ؟

الحل /

ملاحظه : لحساب جهد قطب معين عند اي تركيز نطبق معادلة نيرنست على معادلة اختزاله حصراً .

$$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2 \qquad PH = 1 \quad \gg \quad [H^{+}] = 0.1$$

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{1}{[H^{+}]^2} \quad \gg \quad E_{cell} = 0.00 - \frac{0.026}{2} \ln \frac{1}{[0.1]^2} \quad \gg \quad E_{cell} = -\ 0.059\ V$$

سؤال (19-4): إحسب تركيز ايونات الخارصين في محلول قطب الخارصين إذا كأنّ جهد اختزال الخارصين غير القياسي يساوي $-0.82\ V$ وجهد اختزاله القياسي $E^{\circ}_{Zn^{+2}/Zn} = -0.76\ V$ ؟

الحل /

في هذه الحاله نتعامل مع القطب كما لو كان خليه ونطبق معادلة نيرنست على جهد اختزاله حصراً :

$$Zn^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Zn \qquad E^{\circ}_{Zn^{+2}/Zn} = -0.76\ V$$

$$E_{Zn^{+2}/Zn} = E^{\circ}_{Zn^{+2}/Zn} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{1}{[Zn^{+2}]}$$

$$-0.82 = -0.76 - \frac{0.026}{n} \ln \frac{1}{[Zn^{+2}]} \quad \Rightarrow \quad [Zn^{+2}] = 0.01\ M$$

إثرائي :إحسب جهد خلية دانيال إذا علمت أنّ تركيز كبريتات الخارصين $0.1\ M$ وتركيز كبريتات النحاس $0.01\ M$ في درجة $25°C$ وأنّ الجهد القياسي للخلية يساوي $1.10\ V$ ؟

الحل /

نكتب تفاعل نصفي خلية دانيال حيث ان قطب الخارصين آنود(تأكسد)والنحاس كاثود(أختزال):

$$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^{-}$$

$$Cu^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Cu$$

$$Zn + Cu^{+2} \rightarrow Zn^{+2} + Cu$$

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Zn^{+2}]}{[Cu^{+2}]}$$

$$E_{cell} = 1.10\ V - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[0.1]}{[0.01]} \quad \Rightarrow \quad E_{cell} = +1.07\ V$$

سؤال (4-22): خلية فولتائية في درجة $25\ ^\circ C$ تفاعلها العام : $Sn^{+2}{}_{(aq)} + Ni_{(s)} \rightarrow Sn_{(s)} + Ni^{+2}{}_{(aq)}$

إذا علمت أنّ جهد الخلية غير القياسي يساوي $+0.17\ V$ إحسب تركيز ايونات النيكل علما ان قطب القصدير في ظروفه القياسيه ، وجهود الاختزال القياسية : $E^\circ_{Sn^{+2}/Sn} = -0.14\ V$ و $E^\circ_{Ni^{+2}/Ni} = -0.25\ V$ ؟ استفد : $\ln 0.01 = -4.6$

الحل /

$$Ni \rightarrow Ni^{+2} + 2e^- \qquad E^\circ_{anode} = +0.25\ V$$

$$Sn^{+2} + 2e^- \rightarrow Sn \qquad E^\circ_{cathode} = -0.14\ V$$

$$Ni + Sn^{+2} \rightarrow Sn + Ni^{+2}$$

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$$

$$E^\circ_{cell} = (+0.25\ V) + (-0.14) \quad \gg \quad E^\circ_{cell} = +0.11\ V$$

$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Ni^{+2}]}{[Sn^{+2}]}$$

$$+0.17 = (+0.11\ V) - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[Ni^{+2}]}{[1]}$$

$$-4.6 = \ln [Ni^{+2}] \quad \equiv \quad \ln 0.01 = -4.6 \quad \gg \quad [Ni^{+2}] = 0.01\ M$$

سؤال (4-24): خلية كلفانّية في درجة $25\ ^\circ C$ احد قطبيها هو الهيدروجين وبضغط $1\ atm$ من غاز الهيدروجين والاخر قطب النيكل تركيز ايوناته فيه $0.01\ M$ إحسب الاس الهيدروجيني PH لمحلول قطب الهيدروجين إذا علمت أنّ مقدار الطاقة الحرة(غير القياسيه) لتفاعل الخلية $-48.25\ kJ/mol$ وأنّ جهد اختزال قطب النيكل القياسي $= -0.25\ V$ ؟

الحل /

$$Ni \rightarrow Ni^{+2} + 2e^- \qquad E^\circ_{anode} = +0.25\ V$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad E^\circ_{cathode} = 0.00\ V$$

$$Ni + 2H^+ \rightarrow Ni^{+2} + H_2$$

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$$

$$E^\circ_{cell} = (+0.25\ V) + (0.00) \quad \gg \quad E^\circ_{cell} = +0.25\ V$$

نحول وحدة Kj الى j : $-48.25\ kJ/mol \times 1000 \Rightarrow -49250\ j/mol$

$$\Delta G = -nFE_{cell} \quad \gg \quad -48250 = -2 \times 96500 \times E_{cell} \Rightarrow E_{cell} = +0.25\ V$$

$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Ni^{+2}]}{[H^+]}$$

$$+0.25 = +0.25 - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[0.01]}{[H^+]^2} \Rightarrow [H^+] = 0.1\ M$$

$$PH = -\log [H^+] \Rightarrow PH = -\log (0.1) \Rightarrow PH = 1$$

سؤال (4-25) : إذاعلمت أنّ جهد الخلية الآتية: $Sn | Sn^{+2} (?\ M) || Ag^{+} (1\ M) | Ag$ عند درجة 25 ℃ يساوي 0.9992 V جد تركيز ايونات القصدير في محلول القطب علما أنّ قطب الفضة في ظروفه القياسية وجهود الاختزال القياسية :

$E^{\circ}_{Ag^{+}/Ag} = +0.80\ V$ ، $E^{\circ}_{Sn^{+2}/Sn} = -0.14\ V$ ؟

الحل /

$$Sn \rightarrow Sn^{+2} + 2e^{-} \qquad E^{\circ}_{anode} = +0.14\ V$$

$$2Ag^{+} + 2e^{-} \rightarrow Ag \qquad E^{\circ}_{cathode} = +0.80\ V$$

$$Sn + 2Ag^{+} \rightarrow Sn^{+2} + Ag$$

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode}$$

$$E^{\circ}_{cell} = (+0.14\ V) + (+0.80) \quad \gg \quad E^{\circ}_{cell} = +0.94\ V$$

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Sn^{+2}]}{[Ag^{+}]^{2}}$$

$$+0.9992 = (+0.94\ V) - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[Sn^{+2}]}{[1]^{2}} \quad \gg \quad [Sn^{+2}] = 0.01\ M$$

سؤال (4-38): خلية كلفانية في درجة 25°C كاثودها قطب الهيدروجين وبضغط 1 atm وأنودها قطب الالمنيوم تركيز محلول ايوناته 0.008M عبر عنها كتابةً ثم احسب pH لمحلول قطب الهيدروجين في اللحظة التي يتساوى فيها جهدها القياسي وجهدها غير القياسي؟

الحل /

$$Al | Al^{+3} (0.0089\ M) || H^{+} (1M) | H_2 (1\ atm) | Pt$$

$$2\{Al^{+3} + 3e^{-} \rightarrow Al\} \qquad (\text{كاثود})$$

$$3\{H_2 \rightarrow 2H^{+} + 2e^{-}\} \qquad (\text{أنود})$$

$$2Al^{+3} + 3H_2 \rightarrow 2Al + 6H^{+}$$

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[H^{+}]^{6}}{[Al^{+3}]^{2}}$$

$$\leftrightarrow \quad E_{cell} = E^{\circ}_{cell} \quad \Rightarrow \quad 0 = -\frac{0.026}{n} \ln \frac{[H^{+}]^{6}}{[Al^{+3}]^{2}}$$

$$0 = -\frac{0.026}{n} \ln \frac{[H^{+}]^{6}}{[0.008]^{2}} \quad \Rightarrow \quad [H^{+}] = 0.2$$

$$pH = -\log(0.2) \quad \Rightarrow \quad pH = 0.7$$

إثرائي :خفف محلول قطب الكاثود لخلية دانيال القياسي بالماء المقطر فأنخفض جهد الخليه بمقدار 0.0592 V عن جهده القياسي ، احسب تركيز ايونات القطب حينئذ ؟ (استفد : $\ln 100 = 4.6$)

الحل /

قطب الكاثود لخلية دانيال القياسي هو قطب النحاس : $Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu$ ، نفترض جهده القياسي α

$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{1}{[Cu^{+2}]} \gg \alpha - 0.0592 = \alpha - \frac{0.026}{2} \ln \frac{1}{[Cu^{+2}]}$$

$$\Rightarrow [Cu^{+2}] = 0.01\ M$$

الخلايا الالكتروليتيه :

احد انواع الخلايا الكهروكيميائيه من النوع المستهلك للتيار حيث تتحول فيها الطاقة الكهربائيه الى طاقه كيميائيه وتجري تفاعلاتها بشكل غير تلقائي ولها تطبيقات مهمه في الصناعه منها :

خلايا التحليل الكهربائي :

هي الخلايا التي يحدث فيها تفاعل كيميائي نتيجة امرار تيار كهربائي في محاليلها حيث يحدث تفاعل اكسده عند الانود للايونات السالبه وتفاعل اختزال عند الكاثود للايونات الموجبه فتتحرر او تترسب نتيجة لذلك المواد عند الاقطاب المخالفه لها في الشحنه باعداد متساويه من المكافئات الغراميه .

خلية التحليل الكهربائي لمنصهر كلوريد الصوديوم :

تتكون من قطبين من البلاتين او الكربون مغمورين في منصهر كلوريد الصوديوم مربوطين الى مصدر تياركهربائي خارجي وعند بدء عملية التحليل الكهربائي يحدث اختزال لايونات الصوديوم الموجبه مكونا فلز الصوديوم عند الكاثود ($Na^+ + e^+ \rightarrow Na$) وعند الانود تحدث عملية اكسده لايونات الكلور السالبه مكونا غاز الكلور ($2Cl^- + 2e^- \rightarrow Cl_2$) ويجب ابقاء الصوديوم مفصولا عن الكلور حتى لايتفاعلا مرة اخرى .

خلايا الطلاء الكهربائي :

تستخدم لطلاء فلز معين بطبقه من فلز اخر لحمايته من التاكل والصدأ ولاضفاء جماليه عليه ، وتتكون من قطبين الانود ويمثله الفلز النقي المراد الطلاء به والكاثود ويمثله السطح المراد طلاءه . وكلاهما مغموران في املاح الفلز النقي المراد الطلاء به ، وتعتمد جودة الطلاء على : ان تكون شدة التيار المستعمله ضعيفه وان يكون تركيز ايونات الفلز المراد الطلاء به قليل .

قانونا فاراداي :

قانون فاراداي الأول : تتناسب كتلة أي مادة تترسب على الكاثود او تذوب من الانود او تتحرر كغازات عند هذه الاقطاب مع كمية الكهربائية التي تمر خلال الخلية الكهربائية .

قانون فاراداي الثاني: تتناسب كتلة أي مادة تترسب على الكاثود او تذوب من الانود او تتحرر كغازات عند هذه الاقطاب باستخدام نفس الكمية من الكهربائية مع الكتل المكافئة للمواد المختلفة .

ملاحظات :

1) لغرض استعمال العلاقات المطلوبة في القياسات الكهربائية من الضروري معرفة الوحدات المستعملة : التيار الكهربائي (I) ووحدته الامبير A ، الشحنة الكهربائية المارة من البطارية (Q) ووحدتها الكولوم C ، عدد مولات الالكترونات (n) ووحداتها $mol.e^-$ ، ثابت فاراداي (F) 96500 C / mole وأن الفاراداي الواحد يعادل شحنة مول واحد من الالكترونات . أي يعادل شحنة مقدارها 6.023×10^{23} الكترون ، فرق الجهد (V) ووحداته الفولت ويعرف بانه : فرق الجهد اللازم لكي يسبب انتقال تيار مقداره أمبير واحد خلال وسيط ناقل مقاومته اوم واحد.

2) عند الكاثود تختزل ايونات الفلز (تترسب) وتتحرر الغازات التي تحمل ايوناتها شحنه موجبه في المحلول مثل H_2 (لانها تختزل)

3) عند الانود تتأكسد ذرات الفلز (تذوب) في المحلول وتتحرر الغازات التي تحمل ايوناتها شحنه سالبه مثل Cl_2 ، O_2 (لانها تتأكسد)

يمكن حساب الشحنه الكهربائيه بطريقتين حسب الوحده المستعمله :

بالكولوم (C) $\quad Q = I(A) \times t(s)$

بالمول.الكترون $(mol.e)$ $\quad Q = \dfrac{I \times t}{F}$

ولربط عدد المولات (كمية الماده المترسبه على الكاثود أو الذائبه من الانود أو المتحررة كغازات) مع كمية الشحنه الكهربائيه Q الماره (من البطارية) فاننا نستخدم العلاقتين التاليتين :

$Q = n_x \times \dfrac{n_e}{1}$ أو $n_x = Q \times \dfrac{1}{n_e}$ $\equiv$ $n_x(mol) = Q(mol.e^-) \times \dfrac{1\,(mol)}{n_e(mol.e^-)}$

n_e : عدد مولات الالكترونات المفقوده أو المكتسبه حسب معادلة (تفاعل نصف الخليه) الموزونة (رمز لها في الكتاب Q ايضاً !!!)

n_x : عدد المولات العمليه (الحقيقيه) للماده المترسبه أو الذائبه المتحرره كغازات للعنصر x

ويمكن ايجادها ايضاً حسب العلاقات التالية :

$n = \dfrac{V}{22.4}$ ، $n = \dfrac{PV}{RT}$ ، $n = M\,V$ ، $n = \dfrac{m}{M}$

كما يمكن حساب عدد الذرات أو الجزيئات المترسبه أو الذائبة أو عدد الالكترونات الماره في الخليه حسب العلاقات التالية :

$N_{Atoms} = n_x \times N_A$ ، $N_{Moleculars} = n_x \times N_A$ ، $N_{Electrons} = Q \times N_A$

N_A = عدد افوكادرو (6.023×10^{23})

تمرين (4-21) : ما شدة التيار الذي يجب امراره في محلول كلوريد الذهب $AuCl_3$ لمدة 200s ليرسب 3g من الذهب عند الكاثود ، الكتلة الذرية للذهب 197 g/mol ؟

الحل /

$$Au^{+3} + 3e^- \rightarrow Au$$

$$n = \frac{m}{M} \rightarrow n = \frac{3}{197} \rightarrow n = 0.015 \ mol$$

وحسب معادلة الاختزال نلاحظ أنّ كل $3 \ mol/e^-$ ترسب $1 \ mol$ من الذهب :

$$Q = n_x \times \frac{n_e}{1} \gg Q = 0.015 \times \frac{3}{1} \rightarrow Q = 0.045 \ mol.e^-$$

$$Q = \frac{I \times t}{F} \gg 0.045 = \frac{I \times 200}{96500} \rightarrow I = 21.7 \ A$$

تمرين (4-22) : محلول من كبريتات النحاس $CuSO_4$ تركيزه 0.2M وحجمه 600 mL امرر فيه تيار كهربائي شدته 96.5 A إحسب الزمن اللازم لكي يتبقى 0.03 mol من ايون النحاس ؟

الحل /

$$600 \ mL \div 1000 \rightarrow 0.6 \ L$$

نجد عدد المولات الكلية للمحلول قبل امرار التيار :

$$M = \frac{n}{V} \rightarrow n = M \times V \rightarrow n = 0.2 \times 0.6 \gg n = 0.12 \ mol$$

نجد عدد المولات التي يجري عليها التحلل الكهربائي :

$$0.12 \ mol - 0.03 \ mol = 0.09 \ mol$$

$$Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu$$

وحسب معادلة الاختزال نلاحظ أنّ كل $2 \ mol.e^-$ ترسب $1 \ mol$ من النحاس :

$$Q = n_x \times \frac{n_e}{1} \gg Q = 0.09 \ mol \times \frac{2}{1} \gg Q = 0.18 \ mol$$

$$Q = \frac{I \times t}{F} \gg 0.18 = \frac{96.5 \times t}{96500} \gg t = 180 \ s$$

تمرين (4-23) : احد التفاعلات النصفية للتحليل الكهربائي للماء هو : $2H_2O_l \rightarrow O_{2_g} + 4H^+_{aq} + 4e^-$ فإذا تم جمع 0.08 L من O_2 عند 25 ℃ وضغط 755 mm.Hg فأحسب عدد مولات الالكترونات التي يجب تمريرها في المحلول ؟
(معلومة : 1atm = 760 mm.Hg)

الحل /

نحول الضغط من mm.Hg إلى atm : $755 \div 760 = 0.99 \ atm$

$$PV = nRT \Rightarrow 0.99 \times 0.08 = n \times 0.082 \times 298 \Rightarrow n = 0.003 \ g/mol$$

وحسب التفاعل النّصفي للتحليل الكهربائي للماء نجد أنّ كل $4 \ mol/e^-$ ترسب $1 \ mol$ من الاوكسجين :

$$Q = n_x \times \frac{n_e}{1} \gg Q = 0.003 \times \frac{4}{1} \gg Q = 0.012 \ mol.e^-$$

سؤال (4-12): امرر تيار كهربائي شدته 9.65A لترسيب النيكل في محلول مائي يحتوي على ايونات النيكل لمدة 50min فاذا علمت ان 1.12L من الهيدروجين عند STP تحرر ايضاً عند الكاثود ما كتلة النيكل المترسبة ؟ $M_{Ni} = 58.7 g/mol$

الحل /

$$Ni^{+2} + 2e^- \rightarrow Ni$$

نحول الزمن الى الثواني : $(50min) \times 60\ s = 300\ s$

$$Q = \frac{I \times t}{F} \gg Q = \frac{9.6 \times 300}{96500} \gg Q = 0.03\ mol.e^-$$

$$n_x = Q \times \frac{1}{n_e} \gg n_{Ni} = 0.03 \times \frac{1}{2} \gg n_{Ni} = 0.015\ mol$$

$$n_{Ni} = \frac{m}{M} \Rightarrow 0.015 = \frac{m}{58.7} \Rightarrow m = 0.88\ g$$

سؤال (4-15): عند التحليل الكهربائي للماء يتحرر غاز الهيدروجين والاوكسجين ، ما حجم خليط الغازين المتحررين عند STP التي تنتج من امرار $0.2\ mol.e^-$ في الخلية ؟

الحل /

معادله تحلل الماء كهربائياً : $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$

ومن معادلة تحرر الاوكسجين : $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$

نلاحظ ان كل $4\ mol/e^-$ يحرر $1\ mol$ من الاوكسجين :

$$Q = n_x \times \frac{n_e}{1} \gg 0.2 = n_{O_2} \times \frac{4}{1} \gg n_{O_2} = 0.05\ mol$$

$$PV = nRT \Rightarrow 1 \times V_{O_2} = 0.05 \times 0.082 \times 298 \Rightarrow V_{O_2} = 1.2218\ L$$

ومن معادله تحلل الماء كهربائياً نلاحظ ان حجم الهيدروجين المتحرر هو ضعف حجم الاوكسجين أي انه = 2.4436 L

وعليه فأن حجم خليط الغازين المتحررين ⇦ 1.2218 L + 2.4436 L = 3.6654 L

سؤال (4-31): يسري تيار كهربائي لفترة 3.75 h خلال خليتي تحليل كهربائي مربوطتين على التوالي تحتوي الخلية الاولى على محلول $AgNO_3$ في حين تحتوي الثانية على $CuCl_2$ وخلال هذا الزمن ترسب 2 g من الفضة في الخلية الاولى ،

أ) كم عدد غرامات النحاس التي ستترسب في الخلية الثأنّية. ، ب) ما قيمة التيار الساري بالامبير ؟

الحل /

$$n_{Ag} = \frac{m}{M} \Rightarrow n_{Ag} = \frac{2}{108} \Rightarrow n_{Ag} = 0.02\ mol$$

$$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$$

$$Q = n_x \times \frac{n_e}{1} \gg Q = 0.02 \times \frac{1}{1} \gg Q = 0.02\ mol.e^-$$

كمية الكهربائيه هذه هي نفسها سوف تمر في الخليه الاخرى لانهما مربوطتان على التوالي :

$$Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu$$

$$n_x = Q \times \frac{1}{n_e} \gg n_{Cu^{+2}} = 0.02 \times \frac{1}{2} \gg n_{Cu^{+2}} = 0.01\ mol$$

$$n = \frac{m}{M} \gg 0.01 = \frac{m}{63.5} \gg m_{Cu} = 0.64\ g$$

نحول وحدة الزمن من ساعه الى ثانيه : $3.75\ h \times 3600 \frac{s}{h} \Rightarrow 13500\ s$

$$Q = \frac{I \times t}{F} \gg 0.02 = \frac{I \times 13500}{96500} \gg I = 0.14\ A$$

سؤال (4-16): ما هو التيار بالامبير A اللازم لترسيب 5g من الذهب في ساعة واحدة على سطح الكاثود من محلول يحتوي على ملح للذهب حالة التأكسد للذهب فيه 3+ ؟

الحل /

معادلة الترسيب (الاختزال): $Au^{+3} + 3e^- \rightarrow Au$

$$n_{Au} = \frac{m}{M} \Rightarrow n_{Au} = \frac{5}{197} \Rightarrow n_{Au} = 0.025\ mol$$

$$Q = n_x \times \frac{n_e}{1} \gg Q = 0.025 \times \frac{3}{1} \gg Q = 0.075\ mol.e^-$$

نحول وحدة الزمن من ساعه الى ثانيه : $1\ h \times 3600 \frac{s}{h} \Rightarrow 3600\ s$

$$Q = \frac{I \times t}{F} \gg 0.075 = \frac{I \times 3600}{96500} \gg I = 2.01\ A$$

سؤال (4-26): أمرر تياراً كهربائياً شدته 10 A خلال 965 s في خلية تحليل كهربائي تحتوي على كبريتات النحاس ما هو وزن النحاس المترسب وعدد ذراته علما أنّ الكتلة الذرية للنحاس = 63 g/mol ؟

الحل /

$$Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu$$

$$Q = \frac{I \times t}{F} \gg Q = \frac{10 \times 965}{96500} \gg Q = 0.1\ mol.e^-$$

$$n_x = Q \times \frac{1}{n_e} \gg n_{Cu} = 0.1 \times \frac{1}{2} \gg n_{Cu} = 0.05\ mol$$

$$n_{Cu} = \frac{m}{M} \Rightarrow 0.05 = \frac{m}{63} \Rightarrow m = 3.15\ g$$

(عدد الذرات) $n_A = n_x \times N_A \gg n_A = 0.05 \times 6.023 \times 10^{23} \gg n_A = 3 \times 10^{22}$

سؤال (4-37): يترسب 0.648 g من احد الفلزات احادي التكافؤ على الكاثود عند امرار تيار كهربائي شدته 3A لمدة 3 min و 13 s في محلول احد الاملاح لذلك الفلز .إحسب الكتلة الذرية للفلز المترسب ؟

الحل /

المعادلة العامة لترسيب فلز احادي التكافؤ: $X^+ + e^- \rightarrow X$

نحول الزمن الى الثواني : $\left(3Min \times 60 \frac{s}{Min}\right) + 13 = 193\ s$

$$Q = \frac{I \times t}{F} \gg Q = \frac{3 \times 193}{96500} \gg Q = 0.006 \ mol.e^-$$

$$n_x = Q \times \frac{1}{n_e} \gg n_x = 0.006 \times \frac{1}{1} \gg n_x = 0.006 \ mol$$

$$n_X = \frac{m}{M} \Rightarrow 0.006 = \frac{0.648}{63} \Rightarrow M = 108 \ g/mol$$

سؤال (4-27): إحسب عدد الالكترونات اللازمة لتحرير ضعف الحجم المولي لغاز الأوكسجين في STP ؟ (معلومة : الحجم المولي لاي غاز عند STP يساوي 22.4 L) ؟

الحل /

معادلة تحرر غاز الاوكسجين (اختزال ايوناته) هي : $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$

وحسب المعادلة نلاحظ ان كل $4 \ mol.e^-$ يحرر مول واحد(حجم مولي واحد) من الاوكسجين لذلك لكي يتحرر ضعف الحجم المولي يجب ان يتحرر مولين من الاوكسجين وهذا يتطلب $8 \ mol.e^-$. وبما ان كل $1 \ mol.e^-$ يحتوي على عدد افوكادرو من الالكترونات يمكن ايجاد عدد الالكترونات اللازمه حسب المعادله :

$$N_{Atoms} = n_{mol/e^-} \times N_A \gg N_{Atoms} = 8 \times 6.023 \times 10^{23} \gg N_{Atoms} = 48.16 \times 10^{23} \ e^-$$

سؤال (4-29): إحسب شدة التيار اللازم امراره لمدة 2 hr و 520 s في خلية تحليل الماء كهربائيا لكي يحرر 36.12×10^{21} جزيئة من الهيدروجين والأوكسجين على قطبي الخلية ؟

الحل /

معادله تحلل الماء كهربائياً : $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$

نلاحظ ان عدد جزيئات الهيدروجين المتحرره هي ضعف عدد جزيئات الاوكسجين ، نفرض عدد جزيئات الاوكسجين X وعدد جزيئات الهيدروجين 2X لذلك فأن :

$$X + 2X = 36.12 \times 10^{21} \gg X = 12.04 \times 10^{21}$$

$$N_{Moleculars} = n_x \times N_A \gg 12.04 \times 10^{21} = n_{O_2} \times 6.023 \times 10^{23} \gg n_{O_2} = 0.02 \ mol$$

ومن معادلة تحرر الاوكسجين : $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$

نلاحظ ان كل $4 \ mol/e^-$ يحرر $1 \ mol$ من الاوكسجين :

$$Q = n_x \times \frac{n_e}{1} \gg Q = 0.02 \times \frac{4}{1} \gg Q = 0.08 \ mol$$

نحول الزمن الى الثواني : $\left(2h \times 3600 \frac{s}{h}\right) + 520 \ s = 7720 \ s$

$$Q = \frac{I \times t}{F} \gg 0.08 = \frac{I \times 7720}{96500} \gg I = 1 \ A$$

سؤال (4-30): اراد احد الصاغة طلاء خاتم من الذهب فامرر تياراً كهربائياً شدته 10 A في خلية الطلاء الكهربائي تحتوي على احد املاح الذهب فترسب الذهب على الخاتم، لوحظ أنّه خلال 9.65 s ان 75 % من الكهربائية قد استهلك لترسيب الذهب فما كتلة الذهب المترسب ، الكتلة الذرية للذهب =197 ؟

الحل /

معادلة ترسيب (اختزال) الذهب : $Au^{+3} + 3e^- \rightarrow Au$

كمية الكهربائيه المستعمله هي فقط 75 % « $I = I \times \frac{75}{100}$

$$Q = \frac{I \times t}{F} \gg Q = \frac{10 \times 0.75 \times 9.65}{96500} \gg Q = 0.00075 \ \ mol.e^-$$

$$n_x = Q \times \frac{1}{n_e} \gg n_{Au} = 0.00075 \times \frac{1}{3} \gg n_{Au} = 0.0003 \ mol$$

$$n_X = \frac{m}{M} \Rightarrow 0.0003 = \frac{m}{197} \Rightarrow m = 0.06 \ g$$

سؤال (4-36): عند امرار 0.2 mol.e- في محلول كبريتات النحاس وبعد ترسيب جميع النحاس تحرر 0.448 L من الهيدروجين في STP احسب كتلة النحاس المترسبه ؟ الكتله الذريه للنحاس = 63 ؟

الحل /

معادلة تحرر (اختزال) غاز الهيدروجين : $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

ان كل 1 mol من غاز الهيدروجين يشغل في STP حجماً مقداره 22.4 L وبما ان المتحرر هو 0.448 L فأن عدد مولات الهيدروجين :

$$\frac{1}{22.4} = \frac{n_{H_2}}{0.448} \gg n_{H_2} = \frac{0.448}{22.4} \gg n_{H_2} = 0.02 \ mol$$

$$Q = n_x \times \frac{n_e}{1} \gg Q = 0.02 \times \frac{2}{1} \gg Q = 0.04 \ \ mol.e^-$$

كمية الكهربائيه التي تم بواسطتها ترسيب النحاس = كمية الكهربائيه الكليه الماره – كميه الكهربائيه المستهلكه في تحرر غاز الهيدروجين :

$$0.2 \ mol.e^- - 0.04 \ \ mol.e^- = 0.16 \ mol.e^-$$

معادلة ترسيب (اختزال) النحاس : $Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu$

$$n_x = Q \times \frac{1}{n_e} \gg n_{Cu} = 0.16 \times \frac{1}{2} \gg n_{Cu} = 0.08 \ \ mol$$

$$n_X = \frac{m}{M} \Rightarrow 0.08 = \frac{m}{63} \Rightarrow m = 5.04 \ g$$

سؤال (4-35): في خليه تحليل الماء كهربائيا في STP تم امرار تيار كهربائي فيها لمدة 3 دقائق و 13 ثانيه فتحرر غاز ي الهيدروجين والاوكسجين عند قطبي الخليه وكان مجموع حجمي الغازين المتحررين يساوي 0.0672 L اكتب معادلتي نصفي الخليه والتفاعل العام لها ثم جد حجم كل غاز متحرر وشدة التيار المار ؟

الحل /

معادلة تحلل الماء كهربائياً : $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$

نلاحظ ان عدد جزيئات الهيدروجين المتحرره هي ضعف عدد جزيئات الاوكسجين ، نفرض حجم الاوكسجين X وحجم الهيدروجين 2X لذلك فأن : $X + 2X = 0.0672\ L \gg X = 0.0224\ L$

حجم الاوكسجين $= 0.0224\ L$ وحجم الهيدروجين : $2 \times 0.0224 = 0.0448\ L$

ومن معادلة تحرر الاوكسجين : $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ نلاحظ ان كل $4\ mol.e^-$ يحرر $1\ mol$ من الاوكسجين (والذي يشغل عند STP حجماً مقداره $22.4\ L$) وعليه فأن كمية الكهربائيه التي تحرر $0.0224\ L$ من الاوكسجين هي :

$$\frac{4}{22.4} = \frac{Q_{O_2}}{0.0224} \gg Q_{O_2} = \frac{4 \times 0.0224}{22.4} \gg Q_{O_2} = 0.004\ mol.e^-$$

نحول الزمن الى الثواني : $\left(3Min \times 60 \frac{s}{Min}\right) + 13\ s = 193\ s$

$$Q = \frac{I \times t}{F} \gg 0.004 = \frac{I \times 193}{96500} \gg I = 2\ A$$

سؤال (4-41) : أمرر تيار كهربائي في محلول يحتوي ايونات فلز ثلاثي التكافؤ فترسب نصف عدد افوكادرو من ذرات الفلز على الكاثود أحسب : 1 – عدد الالكترونات المارة 2 – كتلة الفلز المترسب علماً بأن الكتلة المولية للفلز $= 27 g/mol$ ؟

الحل /

$$X^{+3} + 3e^- \rightarrow X$$

عدد الذرات المترسبة $(n_A) = \frac{1}{2} N_A \Rightarrow \frac{1}{2}(6.023 \times 10^{23}) \Rightarrow 3.011 \times 10^{23}$

(عدد الذرات) $n_A = n_x \times N_A \Rightarrow n_x = \frac{n_A}{N_A} \Rightarrow n_x = \frac{\frac{1}{2} N_A}{N_A} \Rightarrow 0.5\ mol$

$$Q = n_x \times \frac{n_e}{1} \gg Q = 0.5 \times \frac{3}{1} \gg Q = 1.5\ mol.e^-$$

$$N_{Electrons} = Q \times N_A \Rightarrow N_{Electrons} = 1.5 \times 6.023 \times 10^{23} \Rightarrow N_{Electrons} = 9 \times 10^{23}$$

$$n_X = \frac{m}{M} \Rightarrow 0.5 = \frac{m}{27} \Rightarrow m = 13.5\ g$$

سؤال (4-1): اختر الجواب الصحيح مع بيان السبب بوضوح :

1 – في خلية تحليل الماء كهربائياً تتحرر 6.02×10^{22} جزيء من غاز على كاثود الخلية فأن حجم الغاز المتحرر باللتر على قطب الانود عند STP يساوي ؟ أ – $22.4\ L$ ب – $2.24\ L$ ج – $1.12\ L$

الجواب :

معادلة تحلل الماء كهربائياً : $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$

$$N_{Moleculars} = n_x \times N_A \Rightarrow n_x = \frac{N_{Moleculars}}{N_A} \Rightarrow n_x = \frac{6.02\times10^{22}}{6.02\times10^{23}} \Rightarrow n_x = 0.1\ mol$$

وهذا يمثل عدد مولات الهيدروجين المتحررة (لانه يحدث اختزال لايونات الهيدروجين عند الكاثود)

$$PV = nRT \Rightarrow 1 \times V_{H_2} = 0.1 \times 0.082 \times 298 \Rightarrow V_{H_2} = 2.4436\ L$$

وعند الانود فان الغاز المتحرر هو الاوكسجين (لانه يحدث اكسدة لايونات الاوكسجين عند الانود) وحسب معادلة التحلل

فان حجم الاوكسجين المتحرر هو نصف حجم الهيدروجين المتحرر : $V_{O_2} = \frac{1}{2}(2.4436)\ L = 1.22\ L$

2 – خلية فولتائية قطباها الهيدروجين والفضة القياسيان جهد اختزال الفضة القياسي يساوي 0.8 V فأن قيمة ΔG° لها بوحدات kJ تساوي ؟

أ – 154.4　　ب – −154.4 (مؤشر عليها)　　ج – −1544

الجواب :

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \qquad E^\circ_{anode} = 0.00\ V$$

$$2\{Ag + e^- \rightarrow Ag\} \qquad E^\circ_{cathode} = 0.80\ V$$

$$H_2 + 2Ag \rightarrow 2H^+ + 2Ag$$

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$$

$$E^\circ_{cell} = (0.00\ V) + (0.80) \gg E^\circ_{cell} = 0.80\ V$$

$$\Delta G = -nFE_{cell} \Rightarrow \Delta G = -2 \times 96500 \times 0.80 \Rightarrow \Delta G = -154400\ J \Rightarrow \Delta G = -154.4\ kJ$$

3 – عدد الالكترونات اللازمة لترسيب 6.35g من النحاس $(M_{Cu} = 63.5)$ في محلول ايوناته في خلية الكتروليتية :

أ – 12.04×10^{22} (مؤشر عليها)　　ب – 1.204×10^{22}　　ج – 6.02×10^{22}

الجواب :

$$Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu$$

$$n_X = \frac{m}{M} \Rightarrow n_{Cu} = \frac{6.35}{63.5} \Rightarrow n_{Cu} = 0.1\ mol$$

$$Q = n_x \times \frac{n_e}{1} \gg Q = 0.1 \times \frac{2}{1} \gg Q = 0.2\ mol.e^-$$

$$N_{Electrons} = Q \times N_A \Rightarrow N_{Electrons} = 0.2 \times 6.023 \times 10^{23}$$

$$\Rightarrow N_{Electrons} = 1.204 \times 10^{23} \equiv 12.04 \times 10^{22}$$

4 – في الخلية الآتية : $Cr\,|\,Cr^{+3}\,(0.1M)\,\|\,Sn^{+2}\,(0.1M)\,|\,Sn$ بدرجة حرارة 25 ℃ أن ΔG° لها = -324529.5 j فأن الجهد القياسي للخلية يساوي : ؟

أ – $0.6\ V$ (مؤشر عليها)　　ب – $0.96\ V$　　ج – $-0.52\ V$

الجواب :

$$3\{Sn \rightarrow Sn^{+2} + 2e^-\} \qquad E^\circ_{anode} = 0.00\ V$$

$$2\{Cr^{+3} + 3e^- \rightarrow Cr\} \qquad E^\circ_{cathode} = 0.80\ V$$

$$3\,Sn + 2\,Cr^{+3} \rightarrow 3\,Sn^{+2} + 2\,Cr$$

$$\Delta G^\circ = -nFE_{cell} \Rightarrow -324529.5\ j = -6 \times 96500 \times E_{cell}^\circ \Rightarrow E_{cell}^\circ = 0.56\ V \cong 0.6\ V$$

5 – كتب طالب في خلية تحليل محلول كلوريد الصوديوم : فأن الكلور يتحرر عند الانود والصوديوم يترسب عند الكاثود ما الخطأ الذي ارتكبه الطالب ؟ أ– الكلور يتحرر عند الكاثود ب– الهيدروجين يتحرر عند الكاثود ج–الصوديوم يترسب عند الانود

الجواب :

6 – حجم غاز الكلور المتحرر عند STP بعد مرور $0.02\ mol.e^-$ في محلول خلية يحتوي على ايونات Cl^- يساوي :

أ– $0.224\ L$ ب – $2.24\ L$ ج – $22.4\ L$

الجواب : معادلة تحرر غاز الكلور : $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$

$$n_x = Q \times \frac{1}{n_e} \gg n_{Cl} = 0.02 \times \frac{1}{2} \gg n_{Cu} = 0.01\ mol$$

$$PV = nRT \Rightarrow 1 \times V_{Cl_2} = 0.01 \times 0.082 \times 298 \Rightarrow V_{Cl_2} = 0.244\ L$$

وزاري 1 (1990/ د1) : امرر تيار كهربائي شدته 19.3 A لمدة 5 min في محلول نترات الفضه فكان وزن الفضه المترسب على الكاثود 6.48 g احسب : 1) الكتله الذريه للفضة 2) حجم غاز الاوكسجين المتحرر في STP ؟

البطاريات (النضائد) وخلايا الوقود :

عادة ما تسمى الخلايا الكلفانية بالبطاريات وتصنف الى نوعين :بطاريات اولية وهي التي لا يمكن اعادة شحنها، وبطاريات ثانوية وهذه يمكن اعادة شحنها.

بطارية الخزن الرصاصيه :

تتكون من مجموعة خلايا رصاصية كلفانية جهد كل منها اكثر بقليل من 2V تتكون كل بطارية من قطبين احدهما مصنوع من مادة الرصاص يمثل الانود والاخر مصنوع من اوكسيد الرصاص ويمثل الكاثود ويكون القطبين مغمورين في محلول الكتروليتي هو محلول حامض الكبريتيك الذي تتراوح كثافته عند شحن البطارية من 1.2 g/mL الى 1.3 g/mL وهذه البطارية مجموعة من ثلاث او ست خلايا مربوطه على التوالي تعمل كخلية كلفانية جهدها 6V أو 12 V 0 وتجري فيها التفاعلات الاتيه :

$$Pb_{(S)} + SO_4^{-2}{}_{(aq)} \rightarrow PbSO_{4(S)} \downarrow + 2e^- \qquad \text{Anode}$$

$$PbO_{2(S)} + 4H^+_{(aq)} + SO_4^{-2}{}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow PbSO_{4(aq)} \downarrow + 2H_2O_{(l)} \qquad \text{Cathode}$$

$$Pb_{(S)} + PbO_{2(S)} + 2H_2SO_{4(l)} \rightarrow 2PbSO_{4(S)} \downarrow + 2H_2O_{(l)}$$

عند استمرار عمل الخلية تترسب كبريتات الرصاص بشكل مسحوق ابيض على القطبين كما ويستهلك حامض الكبريتيك الموجود بشكل متأين فتزداد كمية الماء مما يؤدي الى انخفاض كثافة محلول الحامض .وما ان تنطلق السيارة حتى تنعكس تفاعلات نصفي الخلية تحت تاثير الفولتية التي ينتجها المولد ويعاد انتاج $Pb_{(S)} + PbO_{2(S)} + 2H_2SO_{4(l)}$ يمكن اعادة شحن البطارية بإمرار تيار كهربائي خارجي لعكس تفاعل الخلية فتصبح البطارية مجموعة خلايا الكتروليتية حيث يتفكك راسب $2PbSO_{4(S)}\downarrow$ من على القطبين ويستعيد الحامض تركيزه(كثافته) .

إثرائي :لماذا تتلف بطارية السياره بالشحن الزائد أو استهلاكها كلياً بدون اعادة الشحن ؟

إثرائي : لماذا يزداد جهد خلية الخزن الرصاصية عند زيادة تركيز محلول قطب الكاثود وعند خفض تركيز محلول قطب الأنّود؟

ج / عند خفض تركيز محلول قطب الأنّود يقل جهد الاختزال(يزداد جهد تأكسده)وعند زيادة تركيز محلول قطب الكاثود يزداد جهد اختزاله، فيزداد فرق الجهد بين القطبين وبالتالي يزداد جهد الخلية وذلك لكون أنّ جهد الخليه يمثل الفرق بين جهد اختزال قطبي الأنّود والكاثود .

الخلية الجافة (خارصين – كاربون):

عبارة عن وعاء خارصين يعمل كأنود مملؤ بمعجون رطب من MnO_2 وكاربون(كرافيت)وكلوريد الامونيوم NH_4Cl وتجري فيها التفاعلات الاتيه :

$$Zn_{(s)} + 2OH^-_{(aq)} \rightarrow ZnOH_{2(s)} + 2e^- \qquad \text{Anode}$$

$$2MnO_{2(s)} + 2H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow 2MnO(OH)_{(s)} + 2OH^-_{(aq)} \qquad \text{Cathode}$$

$$Zn_{(s)} + 2MnO_{2(s)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow ZnOH_{2(s)} + 2MnO(OH)_{(s)}$$

مواصفاتها : تعطي جهداً مقداره 1.48 V وغير قابلة للشحن وتستخدم في اجهزة الراديو والحاسوب وغيرها.

سؤال(4-17) : مم يتكون أنّود وكاثود البطارية الجافة ؟ اكتب تفاعلات نصفي الخلية وتفاعلها العام واهم مميزاتها ؟

الحل / اعلاه .

(من احسن عمله بلغ أمله)

الفصل الخامس :الكيمياء التناسقيه

تمهيد :

تعتبر دراسة المركبات التناسقية أو المركبات المعقدة من المجالات الرئيسة في الكيمياء اللاعضوية لما تتميز به هذه المركبات من الوان مختلفة وخواص مغناطيسية وبنيات وتفاعلات كيميائية متعددة .حيث تلعب هذه المركبات دورا مهما ومتزايدا في الصناعة والزراعة وفي الطب والصيدلة، وفي انتاج الطاقة النظيفة، التي اختبرت وأكدت أهميتها في الحياة المعاصرة .ومن المركبات المعقدة المهمة في حياتنا هي الهيموكلوبين وفيتامين B_{12} والكلوروفيل .

العناصر الانتقاليه :

هي العناصر التي تمتلك ترتيباً الكترونيا تكون فيه اوربتالات f , d ممتلئه جزئيا في حاة الذره المتعادله أو المتحده كيميائيا وسميت بالانتقاليه لانها تنتقل بالخواص بين العناصر ذات الغلاف الخارجي S والعناصر ذات الغلاف الخارجي p وتقع وسط الجدول الدوري مابين الزمره 2A والزمره 2B وفي الدورات 2,3,4 . وتقسم الى قسمين :

① عناصر مجموعة d : (العناصر الانتقاليه الرئيسيه) وتتكون من ثلاث دورات (سلاسل) كل منها يحتوي على عشرة عناصر، تدعى بالسلاسل الانتقالية الأولى والثانية والثالثة.

②عناصر مجموعة f : (العناصر الانتقالية الداخلية) المتكونة من دورتين تحتوي كل منهما على أربعة عشر عنصرا، وتقع أسفل الجدول الدوري وتسمى اللانثنيدات والاكتنيدات.

وتمتاز العناصر الانتقالية بخواص مشتركة أهمها:

1-أن لها حالات تأكسد متعددة حيث تميل العناصر الانتقالية الى إظهار أكثر من حالة تأكسد واحدة مع بعض الحالات الشاذة.

2-تتصف العديد من مركباتها بالصفات البارامغناطيسية لان اغلفتها الخارجيه مملوءة جزئيا بالالكترونات (تحتوي على الكترونات منفردة)

3-العديد من مركباتها ملونة.

4-لها ميل كبير لتكوين أيونات أو مركبات معقدة.

سؤال (5 - 2): ما الذي يميز العناصر الانتقالية عن العناصر الممثلة ؟

الحل /

1-لها اوربيتالات d او f مملوءة جزئياً لذلك تتصف العديد من مركباتها بالصفات البارامغناطيسية

2-لها حالات تأكسد متعددة.

3-العديد من مركباتها ملونة.

4-لها ميل كبير لتكوين ايونات او مركبات معقدة

الملح المزدوج والمركب التناسقي :

الملح البسيط: مركب يتكون من شق حامضي (ايون سالب) وشق قاعدي (ايون موجب) وعند ذوبانه في الماء يعطي الايونات المكونه له مثل : $FeSO_4$, $NaCl$, $(NH_4)_2SO_4$.

الملح المزدوج : وهو مركب إضافة مستقر ينتج من اتحاد ملحين بسيطين تختلف خواصه عن خواصهما منفردين ويعطي عند إذابته في الماء كافة الايونات المكونة له بحيث يحتفظ كل ايون بصفاته المستقلة .ويمكن الكشف عن كل ايون مثل :

$(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4 + 6H_2O \rightarrow FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$ (ملح مور)

$Al_2(SO_4)_3.K_2SO_4.24H_2O$ (الشب)

المركب التناسقي : وهو مركب اضافة مستقر ولكنه لا يعطي كافة الايونات المكونة له عند ذوبانه في الماء .أي ان الصفات المستقلة لقسم من الايونات المكونة له سوف تختفي ، يحتوي على فلز مركزي يرتبط مباشرة بعدد محدد من الايونات او الجزيئات تسمى الليكاندات مثل : $CuSO_4.4NH_3$ (رباعي امين كبريتات النحاس) الذي عند ذوبانه في الماء فانه يعطي أيون معقد موجب $[Cu(NH3)_4]^{+2}$ و وأيون سالب بسيط SO_4^{-2} ولايعطي كشف ايون النحاس Cu^{+2} .

ويمكن للمركب التناسقي أيضا أن يتكون من أيون معقد سالب وايون موجب بسيط $K3[Fe(CN)6]$ أو أيون معقد سالب وأيون معقد موجب $[Pt(NH3)_4][PtCl_4]$. وهناك مركبات تناسقية لا تذوب في الماء لعدم قدرتها على التأين مثل $[Ni(dmg)_2]$ و $[Pt(NH3)_2Cl]$.

سؤال : كيف تميز بين الملح المزدوج والمركب التناسقي ؟؟

الجواب : عند ذوبان المركب التناسقي لا يعطي كافة الايونات المكونة له حيث تختفي الصفات المستقلة لقسم من الايونات المكونة له بينما الملح المزدوج يعطي عند ذوبانه في الماء كافة الايونات المكونة له

سؤال / وضح لماذا يصنف المركب $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ ملح مزدوج ؟

لأنه يتكون من مزج محلولي كبريتات الحديد وكبريتات الامونيوم وعند ذوبانه في الماء يعطي الايونات Fe^{2+}، SO_4 ، NH^{4+}

سؤال(5 - 3): ماهو الفرق بين الأملاح المزدوجة والمركبات المعقدة ؟

الحل / اعلاه .

سؤال(5 - 4): عند مزج محلول $FeSO_4$ مع محلول $(NH_4)_2SO_4$ بنسبة مولية 1:1 فان المحلول الناتج يعطي كشفاً لايون Fe^{+2} بينما عند مزج محلول $CuSO_4$ مع محلول الامونيا بنسبة مولية 4:1 فان المحلول الناتج لا يعطي كشفاً لايون Cu^{+2} وضح ذلك ؟

الحل / ناتج المزج للمحلول الاول هو ملح مور وهو ملح مزدوج يعطي عند ذوبانه كافة الايونات المكونه له :

$(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4 + 6H_2O \rightarrow FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$ (ملح مور)

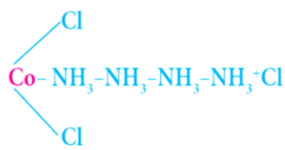
اما ناتج المزج عن المحلول الثاني فهو مركب تناسقي لايعطي عند ذوبانه جميع الايونات المكونه له :

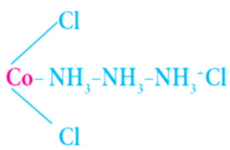
$CuSO_4 + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]SO_4 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{+2} + SO_4^{-2}$

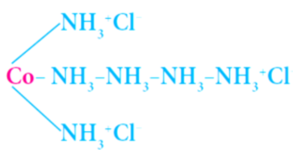
تطور الكيمياء التناسقية :

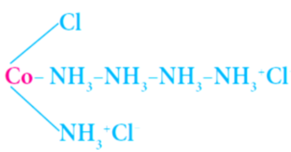
يعد تحضير المركب كلوريد سداسي أمين الكوبلت $CoCl_3.6NH_3$. في عام 1798 البداية الحقيقية للكيمياء التناسقية وقد أثار تحضير هذا المركب اهتماما كبيرا لما له من صفات فريدة كان من الضروري تفسيرها.فكيف يمكن لمركب $CoCl_3$ ان يتحد مع الامونيا NH_3 وكلاهما مركبان مستقران ولهما تكافؤ مشبع لتكوين مركب أخر مستقر أيضا.لذلك ظهرت عدة نظريات لتفسير تكوين هذه المركبات إلا أن مصيرها كان الإهمال لأنها لم تتمكن من تفسير النتائج العملية. وكانت احدى هذه النظريات هي نظرية السلسله Chain Theory التي تعتمد نفس المفهوم الذي عرف عن تكوين سلاسل بين ذرات الكاربون في الكيمياء العضوية . ونظرا للاعتقاد السائد في ذلك الوقت عن وجود نوع واحد من التكافؤ فقد اقترحت إن الكوبلت III يكون ثلاث أواصر فقط في معقداته.

ولهذا استعملت بنية السلسلة لبيان كيفية ارتباط جزيئات الامونيا الستة في المركب كلوريد سداسي أمين الكوبلت $CoCl3.6NH3$ حيث تكون ايونات الكلوريد غير مرتبطة مباشرة بالكوبلت ولهذا فإن ايونات الكلوريد تترسب بسرعة على شكل كلوريد الفضة عند إضافة محلول نترات الفضة الى المحلول المائي لهذا المركب. الصيغه I بينما تمثل هذه النظرية بنية المركب $CoCl_3.5NH_3$ بالصيغه II حيث يرتبط ايون كلوريد واحد مباشرة بالكوبلت والذي لا يترسب عند إضافة نترات الفضة، بينما يترسب ايوني الكلوريد الآخر بسهولة


الصيغة (III)


الصيغة (IV)


الصيغة (I)


الصيغة (II)

ويتخذ المركب $CoCl_3.4NH_3$ الصيغة III التي تتماشى مع التجارب العملية وتؤكد وجود ايونين من الكلوريد متصلين بشكل مباشر بالكوبلت بينما لا يتصل أيون الكلوريد الثالث بشكل مباشر و يمكن ان يعبر عن المركب $CoCl_3.3NH_3$ بالصيغة IV ويمكن أن نتوقع بان سلوك ايونات الكلوريد فيه مشابهة للصيغة III لكن وجد بانه لا يعطي راسباً ولهذا السبب ولاسباب اخرى لم تنجح هذه النظرية في تفسير الخواص كافة لهذا النوع من المركبات

نظرية فرنر التناسقية

استنبط فرنر نظريته والتي أصبحت لاحقاً أساسا للنظريات الحديثة بالاعتماد على الفرضيات الآتية:

1-تمتلك أكثر العناصر نوعين من التكافؤ : تكافؤ أولي متأين يمثل بخط متقطع (------) والذي يعرف بحالة التأكسد وتكافؤ ثانوي غير متأين يمثل بخط متصل (——) ويعرف ، بالعدد التناسقي

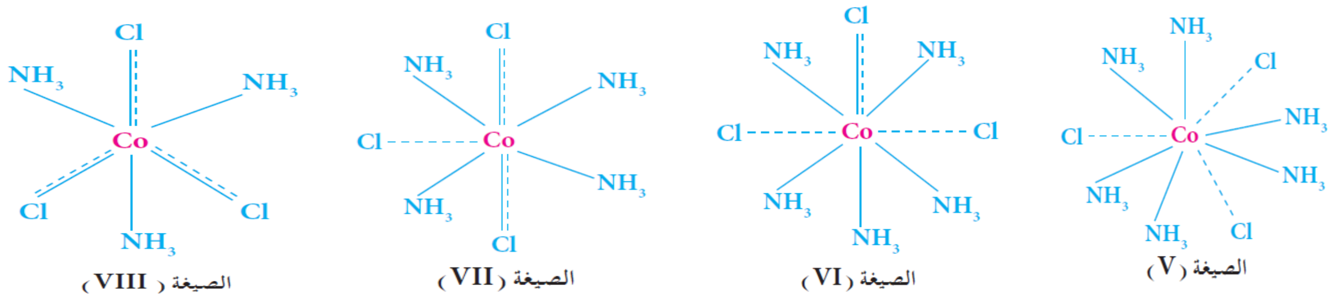
2-يحاول كل عنصر (عند اشتراكه في تكوين مركب معقد) إشباع كلا التكافؤين، حيث تتشبع التكافؤات الأولية بايونات سالبة أما التكافؤات الثانوية فتتشبع بايونات سالبة أو جزيئات متعادلة.

3-تتجه التكافؤات الثانوية(العدد التناسقي) نحو مواقع ثابتة في الفراغ يدعى (بالمجال التناسقي) حول ايون الفلز المركزي

مَثَّلَ فرنر التآصر بين الكوبلت وبين ايونات الكلوريد وجزيئات الامونيا في المركب $CoCl_3.6NH_3$ بالصيغة V والتي يمكن التعبير عنها بالصيغة الجزيئية $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ حيث تكون الحالة التأكسدية (التكافؤ) للكوبلت +3 ولذلك تعمل ايونات الكلوريد الثلاثة على اشباع هذه التكافؤات الأولية معادلة شحنة ايون الكوبلت .أما التكافؤ الثانوي أو عدد التناسق فيشبع من قبل جزيئات الامونيا المتعادلة الست.

وتسمى جزيئات الامونيا الست في هذه الحالة بالليكندات يرتبط اللكيند حسب هذه النظرية مع الفلز بأواصر تناسقية داخل المجال التناسقي للفلز، ولا تعتبر أيونات الكلوريد ليكندات حيث تكون خارج مجال التناسق وترتبط بالفلز بأواصر أيونية و تترسب جميعها عند إضافة محلول نترات الفضة

أما المركب $CoCl_3.5NH$ (الصيغه VI) أن احد ايونات الكلوريد قد قامَ باشباع كلا التكافؤين الأولي والثانوي وعبر عن الآصرة التي تربطه بالفلز بالخطين المستمر والمتقطع (--------) ولهذا فايون الكلوريد هذا لا يترسب بسهولة عند إضافة محلول نترات الفضة كونه أصبح مرتبطا ارتباطا قويا مباشرا بذرة الكوبلت داخل المجال ويعبر عنه بالصيغة الجزيئية $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$



ويمثل المركب $CoCl_3.4NH_3$ بالصيغه VII حيث يشبع اثنان من ايونات الكلوريد كلا من التكافؤ الأولي والتكافؤ الثانوي ولهذا فإنهما يرتبطان بقوة في مجال التناسق، وبإضافة محلول نترات الفضة يترسب ايون كلوريد واحد فقط موجود خارج مجال التناسق.

ويعبر عنه بالصيغة الجزيئية $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$.

أما المركب $CoCl_3.3NH_3$ والذي يتمثل حسب هذه النظرية بالصيغة VIII فهو لا يعطي راسباً عند إضافة محلول نترات الفضة اليه ويمكن تمثيله بالصيغة الكيميائية $[Co(NH3)_3Cl_3]$

تمرين (5 -1) : ما الذي عزز فرضيات نظرية التناسق عن نظرية السلسلة ؟

الحل / ماعزز نظرية التناسق هو تفسيرها للمركب $CoCl_3.3NH_3$ والذي يتمثل حسب هذه النظرية بالصيغة VIII فهو لا يعطي راسباً عند إضافة محلول نترات الفضة اليه لعدم ترسب ايونات الكلور بسبب قوة ارتباطها داخل مجال التناسق ويمكن تمثيله بالصيغة الكيميائية $[Co(NH3)_3Cl_3]$ ، في حين عجزت نظرية السلسلة عن تفسير ذلك .

كيفية ايجاد التكافؤ الاولي والتكافؤ الثانوي :

① ايجاد التكافؤ الاولي (عدد التأكسد) : تستخدم نفس الطريقه السابقه المستخدمه في ايجاد العدد التأكسدي بحيث تكون :

الشحنة الكليه للايون خارج مجال التناسق = الشحنة الكليه للمركب داخل مجال التناسق بعكس الاشاره

ومن ثم نجد العدد التأكسدي (التكافؤ الاولي) للذره المركزيه كما مرينا سابقاً .

② ايجاد التكافؤ الثانوي (عدد التناسق) : ويتم ذلك بجمع عدد الليكاندات السالبه والجزيئات المتعادله داخل المجال التناسقي [ ]

التكافؤ الثانوي (عدد التناسق) = عدد اليكاندات × عدد المخالب

المخلب : عبارة عن المزدوج الالكتروني الذي يمنحه الليكند للذرة المركزية عند ارتباطه بها .

تمرين (5 -2) : كم هو التكافؤ الاولي والتكافؤ الثانوي للحديد في المركب $K_3[Fe(CN)_6]$ ؟

الحل /

يحمل الايون K^+ شحنه موجبه واحده وبما انه هناك K_3 هذا يعني الشحنة الكليه للايون خارج مجال التناسق = +3 وعليه فأن شحنة المركب الكليه داخل مجال التناسق = -3 :

$[Fe(CN)_6] = -3 \gg (1\times Fe) + (6\times -1) = -3 \gg Fe - 6 = -3 \gg Fe = +3$ (التكافؤ الاولي)

هناك ستة ليكاندات سيانيد احادية المخلب داخل مجال التناسق وعليه فأن التكافؤ الثانوي : $6 \times 1 = 6$

سؤال (5 - 5) : ما العدد التاكسدي (التكافؤ الاولي) للحديد في المركبات الآتية:

-1 $Fe(CO)_5$. -2 $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$. -3 $K_3[Fe(CN)_6]$. -4 $[Fe(H_2O)_5(NO)]SO_4$.

الحل /

$Fe(CO)_5$: $Fe + (5 \times 0) = 0$ ⇨ $Fe = 0$

$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$: $Fe + (3 \times -2) = -3$ ⇨ $Fe = +3$

$K_3[Fe(CN)_6]$: $Fe + (6 \times -1) = -3$ ⇨ $Fe = +3$

$[Fe(H_2O)_5(NO)]SO_4$: $Fe + (5 \times 0) + (1 \times 0) = +2$ ⇨ $Fe = +2$

اثرائي : اذا كانت لديك المركبات التناسقية الثلاثة الآتية :

$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl.2H_2O$ و $[Cr(H_2O)_6]Cl$ و $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2.H_2O$

فما هو الآتي:

أ -العدد التأكسدي(التكافؤ الاولي)للكروم في كل مركب ؟

ب -العدد التناسقي للكروم في كل مركب ؟

ج -أسماء تلك المركبات ؟

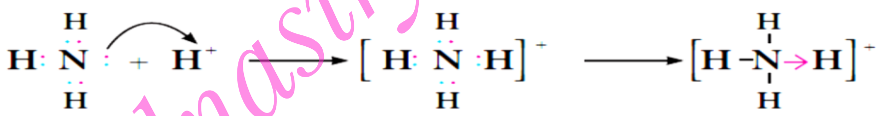
الحل /

المعقد التناسقي	التكافؤ الاولي	العدد التناسقي	الاسم
$[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2.H_2O$	3+	6	كلوريد خماسي اكوا كلورو الكروم (III) المائي
$[Cr(H_2O)_6]Cl$	3+	6	كلوريد سداسي اكوا الكروم (III)
$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl.2H_2O$	3+	6	كلوريد رباعي اكوا ثنائي كلورو الكروم (III) المائي

حوامض وقواعد لويس :

قاعدة لويس : هي الماده التي تمتلك مزدوجاً الكترونياً حراً (غير متآصر) يمكن ان تهبه في تفاعلاتها الكيميائيه مثل الامونيا .

حامض لويس : هي الماده التي تمتلك اوربتالاً فارغاً يمكنه استقبال مزدوج الكتروني مثل الهيدروجين .



تسمى الاصره المتكونه نتيجة المشاركه بهذا المزدوج الاصره التناسقيه ويعبر عنها بالسهم ← يتجه من الذره الواهبه الى الذره المستقبله ، ويسمى المركب الناتج بالمعقد التناسقي وتسمى قاعدة لويس بالليكند ويسمى حامض لويس بالايون او الفلز المركزي

كما يمكن للامونيا إشراك هذا المزدوج الالكتروني مع مركبات أخرى اضافة لايون الهيدروجين، كما في معقد أمين الفلز عندما يهب النتروجين المزدوج الالكتروني الى ايون الفلز كما هو في التفاعلات الآتية:

$$Ag^{+} + 2\ :NH_3 \longrightarrow [H_3N:Ag:NH_3]^{+}$$

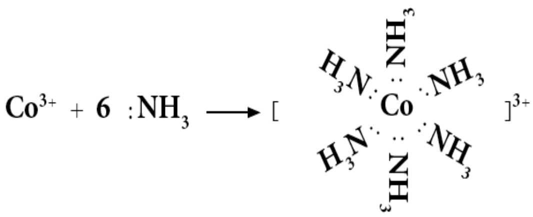


تمرين (5 -3) : تعتبر الليكندات قواعد لويس والذرة المركزية حامض لويس ؟ اذكر مثال يوضح ذلك.

الحل /

تعتبر الليكندات قواعد لويس لكونها تقوم باعطاء المزدوجات الالكترونية بينما تعتبر الذرة المركزية حامض لويس لكونها تحتوي على اوربتال فارغ يمكنها ان تستقبل تلك المزدوجات الالكترونية مثال ذلك :

مركب سداسي امينو كوبلت حيث تعتبر الليكاندات (مجاميع الامين) قواعد لويس لكونها تقوم بمنح المزدوجات الالكترونية بينما الذرة المركزية (ذرة الكوبلت)حامض لويس لكونه يستقبل تلك المزدوجات الالكترونية



الليكاند : جزيء أو أيون سالب الشحنة يرتبط بالايون المركزي من خلال ذرة واحدة او اكثر مانحة للمزدوجات الالكترونية .وعندما يهب الليكند مزدوجا واحدا من الالكترونات فانه يدعى أحادي المخلب Monodentate وعندما يهب مزدوجين من الالكترونات يدعى ثنائي المخلب Bidentate وعندما يهب أكثر من مزدوجين من الالكترونات يدعى متعدد المخلب Multidentate

تمرين (5 -4) : لماذا توجد ليكندات احادية المخلب واخرى ثنائية المخلب؟

الحل / لان بعضها يهب مزدوجاً الكترونياً واحداً مثل : CN^- وBr^- و F^- وCl^- و الماء والامونيا والبعض الاخر يهب مزدوجين الكترونيين مثل ايون الاوكزالات $C_2O_4^{-2}$ وجزيئة اثيلين ثنائي أمين $NH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2$ وايون الكاربوكسيل $RCOO^-$

الايون المركزي : ذرة مركزية مستقبلة للمزدوجات الالكترونية، وعادة تكون فلزا انتقالياًيرتبط كيميائيا بالليكند بآصرة تناسقية .

المعقد التناسقي : وهو المركب الناتج من اتحاد الايون المركزي مع عدد من الليكندات بوساطة أواصر تناسقية.

عدد التناسق : هو عدد الجزيئات أو الايونات (الليكندات)التي ترتبط بالايون الفلزي المركزي مضروباً في عدد المخالب التي يملكها الليكند اي انه يساوي عدد الآواصر التناسقية .واكثر أعداد التناسق شيوعاً هي 2 و 4 و 6 .

تمرين (5 -5) : ما الفرق بين تكافؤ المركبات البسيطة والمعقدات التناسقية؟

الحل / إن للذرة المركزية في المعقدات التناسقية تكافئين احدهما عدد التأكسد والثاني هو عدد التناسق، في حين يكون لها في المركبات البسيطة تكافؤ واحد هو عدد التأكسد فقط.

الايون المعقد : وهو صنف مشحون بشحنة موجبة او سالبة ويحتوي على ذرة فلز مركزية وعدد مناسب من الليكندات تحيط بها .وقد تكون الذرة المركزية متعادلة او لها عدد تأكسد موجب او سالب، اما الليكندات فقد تكون جزيئات متعادلة او سالبة الشحنة عموما او الاثنين معا .

$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$[Ni(CN)_4]^{4-}$	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$
الليكند سالب	الليكند سالب	الليكند متعادل	الليكندات سالب ومتعادل

معقد متعادل : يسمى المعقد الذي لا يحمل شحنة بالمعقد المتعادل وهو لا يتأين في الماء ومن الامثلة على المعقدات المتعادلة هي:

$[Ni^0(CO)_4]$; $[Co^{3+}(NH_3)_3Cl_3]$

$[Ni^{2+}(dmg)_2]$; $[Pt^{2+}(NH_3)_2\,Cl_2]$

تمرين (5 -6) : المعقدات التناسقية المتعادلة لا تتأين في الماء، لماذا ؟

الحل / لانها لاتحتوي على ايونات خارج مجال التناسق يمكن ان تتأين وجميع الايونات فيها موجودة داخل مجال التناسق ومرتبطة بقوة مع الفلز المركزي بحيث لايمكن ان تتاين في الماء .

مجال التناسق : هو الحيز الذي يتواجد فيه ذرة الفلز المركزية والليكندات المتصلة به داخل أقواس مربعة [ ] تدعى هذه الاقواس بالمجال التناسقي أو المجال الداخلي بينما يطلق على الجزء الذي يكتب خارج هذه الاقواس المربعة (خارج مجال التناسق للمعقد)بمجال التأين أو المجال الخارجي

المكونات التي تكتب خارج المجال التناسقي لها القابلية على التأين وبالتالي بالإمكان ترسيبها بأحد كواشف الترسيب المناسبة، بينما المكونات التي تكتب داخل المجال التناسقي فليس لها القابلية على التأين وبالتالي ليس بالامكان ترسيبها

تمرين (5 -7) : ما الفرق بين ايونات الكلور الموجودة في المعقد التناسقي $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ من حيث قابليتها على التأين مع تفسير ذلك

الحل / ان ايوني الكلور الموجودين خارج مجال التناسق يكون ارتباطهما ضعيفاً بالذرة المركزية فيمكن ان يتأينا بسهولة عند ذوبان المركب في الماء ، بينما ايون الكلور الموجود داخل مجال التناسق يرتبط بقوة بالذرة المركزية فلا يمكن ان يتأين عند ذوبان المركب التناسقي .

انواع الليكندات :

أ -ليكندات أحادية المخلب : ايونات سالبة أو جزيئات متعادلة قادرة على منح مزدوج الكتروني واحد الى ايون الفلز الموجب، وهي تحوي في تركيبها الكيميائي على ذرة واحدة قابلة للارتباط مع الذرة المركزية وتسمى مثل هذه الليكندات بالليكندات أحادية المخلب أو احادية السن . مثل CN وBr- و F- وCl- و الماء والامونيا

ب -ليكندات ثنائية المخلب :

هي ايونات سالبة أو جزيئات متعادلة التي لها القدرة على الارتباط بايون الفلز عبر أكثر من ذرة واحدة (تمتلك مزدوج الكتروني غير مشترك في التفاعل) مكونة مركبات حلقية ، مثل ايون الاوكزالات $C_2O_4^{-2}$ وجزيئة اثيلين ثنائي أمين NH2- CH2-CH2-NH2 وايون الكاربوكسيل $RCOO^-$

ج -ليكندات متعددة المخلب : وتشمل ليكندات معقدة تحتوي على ثلاث أو أربع وأحيانا حتى أكثر من ذلك من الذرات القادرة على المساهمة في بناء اواصر تناسقية .وكمثال على ذلك الليكند اثيلين ثنائي امين رباعي حامض الخليك (EDTA) وهو ليكند سداسي السن لاحتوائه على ست ذرات قادرة على الارتباط التناسقي.

تسمى الليكندات التي ترتبط في موقعين أو أكثر في آن واحد مع نفس الايون الفلزي بالليكندات الكليتيه.

سؤال(5 - 10): عرف المصطلحات التاليه : المركب التناسقي ، ليكند ، ذره مانحه ، عدد التناسق ، ليكندات كليتيه

((اهم الليكاندات الشائعه)) حفظ

ت	اسم الليكند	رمزه	القوه(الضغط)	التأكسد	عدد المخالب
1	اثلين	C_2H_4	ضعيف	0	
2	اثلين ثنائي امين	en	قوي	0	2
3	اثلين ثنائي امين رباعي حامض الخليك	EDTA		0	6,4
4	ازيدو	N_3		1−	1
5	استايل استونيت	acac		0	2
6	اكوا	H_2O	ضعيف	0	1
7	امونيوم	NH_4^+		1	
8	اميدو	NH_2^-		1−	1
9	امين	NH_3	قوي	0	1
10	اوكزالاتو	$C_2O_4^{-2}$		2−	2
11	ايزوثايوسيانو	NSC^-		1−	1
12	برومو	Br^-	ضعيف	1−	1

13	بيريدين	C_5H_5N	قوي	0	1
14	ثايوسياناتو	SCN	ضعيف	1−	1
15	ثلاثي فنل فوسفين	PH_3P		0	
16	ثنائي مثيل امين	$(CH_3)_2NH$		0	
17	ثنائي مثيل كلايوكسيماتو	dmg	قوي	1−	2
18	خلاتو	CH_3COO		1−	1
19	سيانو	CN	قوي	1−	1
20	فلورو	F	ضعيف	1−	1
21	فوسفات	PO_4	قوي	3−	
22	كاربوناتو	CO_3		2−	2
23	كبريتاتو	SO_4	قوي	2−	1,2
24	كربونيل	CO	قوي	0	1
25	كلورو	Cl	ضعيف	1−	1
26	مثيل	CH_3		1−	1
27	مثيل امين	CH_3NH_2	قوي	0	1
28	ميثوكسي	OCH_3		1−	
29	نتريتو	NO_2	قوي	1−	
30	نايتروسيل	NO	قوي	0	1
31	نتراتو	NO_3	قوي	1−	2
32	نايترو	ONO	قوي	1−	1
33	نتريدو	N^{-3}		3−	1
34	هايدرازين	NH_2NH_2	قوي	0	2
35	هايدرازينيوم	NH_2NH_3	قوي	1+	2
36	هيدرو	H^-	ضعيف	1−	1
37	هيدروكسو	OH	ضعيف	1−	1
38	هيدرونيوم	H_3O^+		1+	1
39	يودو	I	ضعيف	1−	1
40	يوريا	$(NH_3)_2CO$	قوي	0	1

تسمية المركبات التناسقية :

تتواجد المعقدات التناسقية بعدة اشكال :

١ -قد يكون بشكل (ايون معقد موجب) أو (ايون معقد سالب) أو (ايون معقد متعادل) : $[\ \ ]^{+}$, $[\ \ ]^{-}$, $[\ \ ]$

٢ -قد يتكون من (ايون معقد موجب) و (ايون بسيط سالب) : $[\ \ ]^{+}X^{-}$

٣ -قد يتكون من (ايون معقد سالب) و (ايون بسيط موجب) : $X^{+}[\ \ ]^{-}$

٤ -قد يتكون من (ايون معقد موجب) و (ايون معقد سالب) : $[\ \ ]^{+}[\ \ ]^{-}$

ملاحظه : الشق السالب يكتب على اليمين والشق الموجب يكتب على اليسار دااااااائماً (بالنسبة للقاريء) .

قو اعد التسميه :

اولا : يجب معرفة العدد التاكسدي للفلز المركزي

ثانيا: عند التسميه (بالعربي) يسمى الشق(الجزء) السالب من المعقد التناسقي اولاً ثم الشق(الجزء) الموجب ، و(بالانكليزيه) بالعكس

ثالثا : داخل الايون المعقد الموجب أو الايون المعقد السالب نتبع الترتيب التالي :

1) يذكر اسم الليكاند اولاً وعند وجود اكثر من ليكاند تذكر حسب تسلسل الابجديه الانكليزيه ، بحيث يضاف المقطع (و) الى اسم الليكند السالب و (يوم) الى اسم الليكند الموجب ، اما الليكند المتعادل فيذكر اسمه المجرد ،وتستعمل البادئات (ثنائي) ، (ثلاثي) ، (رباعي) للتعبير عن عدد الليكاندات البسيطه ، بينما تستعمل البادئات (بس) ، (ترس) للتعبير عن عدد الليكاندات المعقده

2) يذكر اسم الفلز المجرد اذا كان المعقد متعادل أو ايوناً موجباً ويضاف المقطع (آت) اذا كان المعقد ايوناً سالباً

3) يذكر عدد التأكسد للفلز بالارقام الرومانيه بين قوسين ( )

تمرين (5 - 8) : سم المعقدات التناسقية الاتية :

كلوريد خماسي امين اكوا الكوبلت (II)	$[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$
رباعي امين ثنائي كلورو كوبلتات (I) الصوديوم	$Na[Co(NH_3)_4Cl_2]$
سداسي كلورو بلاتينات (IV) البوتاسيوم	$K_2[PtCl_6]$
نترات سداسي امين الكروم (III)	$[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$
كلوريد بس اثلين ثنائي امين النحاس (II)	$[Cu(en)_2]Cl_2$
سداسي ثايوسياناتو كرومات (IV)الامونيوم	$(NH_4)_2[Cr(NCS)_6]$

امثله على التسميه :

كلوريد سداسي امين الكروم (III)	$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$
كلوريد رباعي اكوا ثنائي كلورو كروم (III)	$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$
كبريتات رباعي امين كلورو نيترو بلاتينيوم (IV)	$[Pt(NH_3)_4(NO_2)(Cl)]SO_4$
كبريتات رباعي امين كلورو نيتريتو بلاتينيوم (IV)	$[Pt(NH_3)_4(ONO)(Cl)]SO_4$
ثنائي امين رباعي ايزوثايو سيانتوكرومات (III) الامونيوم	$NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$

كبريتات ثنائي كلورو بس(اثلين ثنائي امين) الكوبلت (IV)	$[Co(en)_2Cl_2]SO_4^{=}$
رباعي كربونيل كوبلتات (I) الصوديوم	$Na[Co(CO)_4]$
رباعي كربونيل نيكل (0)	$[Ni(CO)_4]$
سداسي سيانوفيرات (II) الكالسيوم	$Ca_2[Fe(CN)_6]$
كبريتات سداسي اكوا حديد (II)	$[Fe(H_2O)_6]SO_4$
بس(ثنائي مثيل كلايوكسيماتو) نيكل (II)	$[Ni(dmg)_2]$
كلوريد سداسي امين بلاتين (IV)	$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$
كلوريد خماسي امين كلورو بلاتين(IV)	$[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$
كلوريد ثلاثي امين ثلاثي كلوروبلاتين (IV)	$[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$
ثنائي امين رباعي كلورو بلاتين (IV)	$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$
احادي امين خماسي كلورو بلاتينات (IV) البوتاسيوم	$K[Pt(NH_3)Cl_5]$
رباعي كلورو بلاتينات (II) بوتاسيوم	$K_2[PtCl_4]$
رباعي كلورو نحاسات (II) بوتاسيوم	$K_2[CuCl_4]$
كلوريد رباعي امين ثنائي كلورو كوبلت (III)	$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$
سداسي سيانو فيرات (III) بوتاسيوم	$K_3[Fe(CN)_6]$
سداسي سيانوفيرات (II) بوتاسيوم	$K_4[Fe(CN)_6]$
ايون ثلاثي اوكزالاتو كوبلتات (III)	$[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$
ثنائي كربونيل سيانو نايتروسيل كوبلتات (0)بوتاسيوم	$K[Co(CN)(CO)_2NO]$
ايون سداسي نايتريتو كوبلتات (III)	$[Co(O\text{-}NO)_6]^{-3}$
ثلاثي اوكزالاتو فيرات(III) امونيوم	$(NH_4)_3[Fe(C_2O_4)_3]$
ايون سداسي سيانو فيرات (II)	$[Fe(CN)_6]^{-4}$
اوكسو رباعي فلورو كرومات (V) بوتاسيوم	$K[Cr(O)(F_4)]$
ثلاثي ميثوكسيوهيدروبورات الصوديوم	$Na[BH(OCH_3)_3]$
ثلاثي كلورو اثلين بلاتينات (II) بوتاسيوم	$K[PtCl_3(C_2H_4)]$
خماسي سيانو نايتروسيل فيرات (II) بوتاسيوم	$K_3[Fe(CN)_5NO]$
ثنائي امين (ثنائي مثيل امين) ثلاثي كلورو كوبلت (III)	$[CoCl_3(NH_3)_2(CH_3)_2NH]$
ثنائي امين ثلاثي كلورو ثنائي (مثيل امين) كوبلت (III)	$[CoCl_3(NH_3)_2(CH_3\text{-}NH_2)_2]$
ثنائي كربونيل ثنائي (ثلاثي فنيل فوسفين) نيكل (0)	$[Ni(CO)_2(Ph_3P)_2]$
ثنائي امين رباعي كلورو بلاتين (IV)	$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$
كلوريد رباعي امين كلورو نايترو كوبلت (III)	$[Co(NH_3)_4(NO_2)Cl]Cl$

كلوريد رباعي امين كلورو نايتريتو كوبلت (III)	$[Co(NH_3)_4(ONO)Cl]Cl$
رباعي يودو بلاتينات (II) رباعي امين ثنائي يودو بلاتين (IV)	$[Pt(NH_3)_4I_2][PtI_4]$
رباعي كلورو بلاتينات(II) رباعي امين بلاتين (II)	$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$

سؤال(5 - 6): سم المركبات المعقدة الآتية :

ايون خماسي اكوا نايتروسيل الحديد (II)	1- $[Fe(H_2O)_5(NO)]^{2+}$
خماسي سيانو نايتروسيل فيرات (III) الصوديوم	2- $Na_2[Fe(CN)_5(NO)]$
كبريتات خماسي امين ازيدو الكوبلت (III)	3- $[Co(N_3)(NH_3)_5]SO_4$
رباعي سيانو نيكلات (0)البوتاسيوم	4- $K_4[Ni(CN)_4]$
ايون ثنائي كلوروبس (اثيلين ثنائي امين) النيكل (IV)	6- $[Ni(en)_2Cl_2]^{2+}$
سداسي كلورو بلاتينات (IV) البوتاسيوم	8- $K_2[PtCl_6]$

سؤال(5 - 1): اكتب الصيغ التركيبية للمركبات التناسقية الآتية:

أ- نترات ترس (أثيلين ثنائي أمين) كوبلت (III)	$[Co(en)_3](NO_3)_3$
ب- رباعي سيانو نيكلات (0) بوتاسيوم	$K_4[Ni(CN)_4]$
ج- ايون اكوا بس اوكزالاتو كرومات (III)	$Na_2[Ni(CN)_4]$
د- رباعي كلورونيكلات بوتاسيوم (II)	$K_2[NiCl_4]$
و – كلوريد سداسي اكوا تيتانيوم (III)	$[Ti(H_2O)_6]Cl_3$
ز – رباعي كاربونيل نيكل (0)	$[Ni(CO)_4]$
ح – ايون (اثيلين ثنائي أمين) رباعي يودوكرومات(III)	$[Cr(en)I_4]^-$
ط- ايون اكوا سيانو بس اثلين ثنائي امين الكوبلت (III)	$[Co(H_2O)(CN)(en)_2]^{+4}$

نظريات التآصر في المركبات التناسقية :

تعتبر نظرية السلسلة ونظرية التناسق لفرنر لتفسير بنية المعقدات التناسقية مقدمة بسيطة لفهم التآصر في المركبات التناسقية، تلى ذلك توسعا واهتماما كبيرين نتج عنهما ثلاث نظريات تستعمل في الوقت الحاضر لوصف طبيعة التآصر في المعقدات التناسقية هي:

1- نظرية أصرة التكافؤ Valence Bond Theory (VBT)

2-نظرية المجال البلوري Crystal Field Theory (CFT)

3-نظرية الاوربتال الجزيئي Molecular Orbital Theory (MOT)

نظرية أصرة التكافؤ (Valence Bond Theory (VBT :

تفترض هذه النظرية عملية تكوين المعقد تفاعلا بين قاعدة لويس(الليكند)وحامض لويس(الفلز) حيث يهب الليكند مزدوج الكتروني الى الاوربتال الفارغ في الغلاف الخارجي لذرة الفلز لتكوين آصرة تناسقية بين الليكند والفلز ، وتفسر الشكل الهندسي للمعقدات التناسقيه بناءً على مفهوم التهجين الاوربتالي وتداخل الاوربتالات الذريه .

كيفية حل الاسئله المتعلقه بالموضوع :

1) نكتب الترتيب الالكتروني للفلز المركزي ونمثل اوربيتالاته الخارجيه بمربعات لبيان توزيع الالكترونات الخارجية للايون مع الاخذ بنظرالاعتبار مايلي (لاختصار كتابة الترتيب الالكتروني كاملاً):

الترتيب الالكتروني للغلاف الاخير	الاعداد الذريه	السلسله الانتقاليه
$[Ar]_{18}$ $3d^m$ $4s^n$ $4p^0$	21 → 30	الاولى
$[Kr]_{36}$ $4d^m$ $5s^n$ $5p^0$	39 → 48	الثانيه
$[Xe]_{54}$ $4f^{14}$ $5d^m$ $6s^n$ $6p^0$	72 → 80	الثالثه

وتوزع الالكترونات الموجوده في الغلاف الاخير ns و (n-1)d حسب الترتيب التالي :

⇅	⇅	⇅	⇅	⇅		⇅				

(n – 1)d ns np

☑ بحيث يملأ الغلاف ns اولاً ثم الغلاف (n-1) مع الاخذ بعين الاعتبار العناصر الستة المستثنات التاليه لانها تكون اكثر استقراراً عندما تكون اغلفتها الخارجيه نصف مشبعه :

$_{24}Cr$: $[Ar]_{18}$ $3d^5$ $4s^1$ $_{42}Mo$: $[Kr]_{36}$ $4d^5$ $4s^1$ $_{78}Pt$: $[Xe]_{54}$ $4f^{14}$ $5d^9$ $6s^1$

$_{29}Cu$: $[Ar]_{18}$ $3d^{10}$ $4s^1$ $_{47}Ag$: $[Kr]_{36}$ $4d^{10}$ $4s^1$ $_{79}Au$: $[Xe]_{54}$ $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s^1$

2) نجد العدد التأكسدي للذره المركزيه و يطرح من العددالذري للفلز مع الاخذ بنظر الاعتبار ان الفلزالانتقالي عندما يتأين فانه يفقد الالكترونات من الغلاف ns ثم من الغلاف (n-1)d

3) تحدد طبيعة الليكند فيما اذا كان (قوياً) ضاغطاً ام ضعيفاً (غير ضاغط) ، راجع الجدول ص 34

☑ (الليكند الضاغط يعمل على اجبار الالكترونات المنفرده في الغلاف الخارجي على ان تزدوج مع بعضها)

وهذا يقتصر على كون الفلز من السلسله الانتقاليه الاولى فقط أما اذا كان الفلز من السلسله الانتقاليه الثانيه والثالثه فأن الالكترونات المنفرده تزدوج مع بعضها بغض النظر عن كون الليكند ضاغطاً ام لا ، (لذلك فأن معقدات السلسلتين الثانيه والثالثه دائماً رباعية التناسق والتهجين dsp^2 والشكل الهندسي مربع مستوي)

4) تقوم الليكندات بمنح المزدوجات الالكترونيه الى الاوربتالات الفارغه في الفلز حسب التسلسل d ثم s ثم p لتكوين اواصر تناسقيه

5) يشتق اسم التهجين للمعقد من عدد ونوع الاوربتالات التي كونت اواصر تناسقيه مع الليكند فقط

6) يكون الايون المعقد من نوع البارا مغناطيسي اذا احتوى ترتيبه الالكتروني (بعد ارتباط الليكند به) على الكترونات منفردة بينما يكون من نوع دايامغناطيسية اذا كان ترتيبه الالكتروني يحتوي على الكترونات مزدوجة فقط .

7) يمكن حساب الزخم المغناطيسي μ الناتج من برم الالكترونات المفرده (للمعقدات البارامغناطيسيه فقط) حسب المعادله :

$$\mu = \sqrt{[e^-(e^- + 2)]}$$

μ : الزخم المغناطيسي بوحدة بورمغنتون (B.M)

e^- : عدد الالكترونات المنفرده

ويستفاد من حساب الزخم المغناطيسي في معرفة التهجين وبالتالي الشكل الهندسي ، حيث ان معرفتنا لقيمة الزخم المغناطيسي تقودنا الى معرفة عدد الالكترونات المنفرده وبالتالي معرفة نوع التهجين ومن ثم الشكل الهندسي .

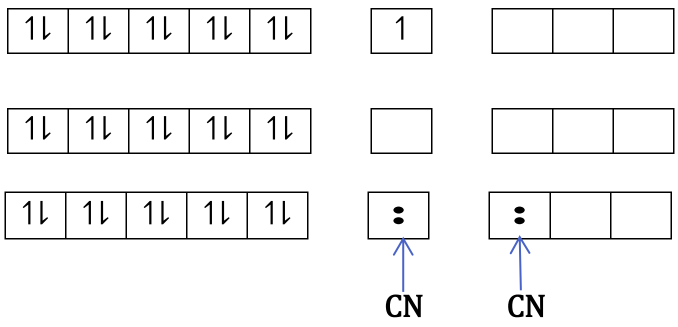
تمرين (5 - 9) : اعتمادا على VBT بين توزيع الكترونات الفلز والالكترونات الاتية من الليكندات للمعقد : $[Cu(CN)_2]^-$ ؟

الحل /

$_{29}Cu$: $[Ar]_{18}$ $3d^{10}$ $4s^1$ $4p^0$

$_{29}Cu^+$: $[Ar]_{18}$ $3d^{10}$ $4s^0$ $4p^0$

$[Cu(CN)_2]^-$: ⇨



العدد التناسقي = 2 ، عدد الالكترونات الممنوحه = 4 ، التهجين : نوع sp ، الشكل الهندسي : مستقيم

الصفات المغناطيسيه : دايا لعدم وجود الكترونات منفرده ، الزخم المغناطيسي : $\mu = \sqrt{[0\,(0 + 2)]} = 0\ B.M$

تمرين (5 - 10) : لماذا المعقد $[NiCl4]^{-2}$ بارامغناطيسي بينما المعقد $[PtCl4]^{-2}$ دايا مغناطيسي ؟ وضح ذلك وفق نظرية آصرة التكافؤ

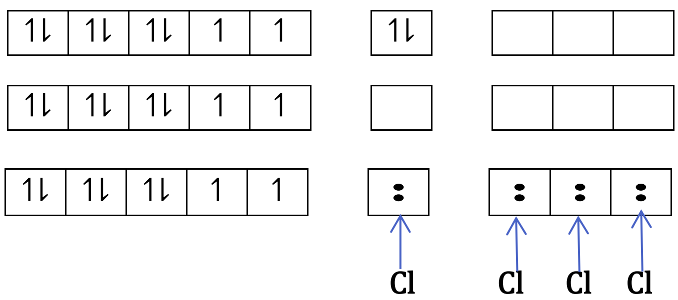
الحل /

$[NiCl_4]^{-2}$:

$_{28}Ni$: $[Ar]_{18}$ $3d^8$ $4s^2$ $4p^0$

$_{28}Ni^{+2}$: $[Ar]_{18}$ $3d^8$ $4s^0$ $4p^0$

$[NiCl_4]^{-2}$:



العدد التناسقي = 4 ، عدد الالكترونات الممنوحه = 8 ، التهجين نوع sp^3 ، الشكل الهندسي : هرم

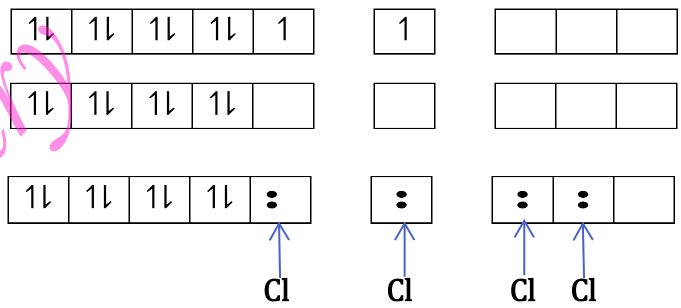
الصفات المغناطيسيه : بارا لوجود الكترونات منفرده ، الزخم المغناطيسي : $\mu = \sqrt{[2\,(2 + 2)]} = 2.8\ B.M$

$[PtCl_4]^{-2}$:

$_{78}Pt$: $[Xe]_{54}$ $4f^{14}$ $5d^9$ $6s^1$ $6p^0$

$_{78}Pt^{+2}$: $[Xe]_{54}$ $4f^{14}$ $5d^8$ $6s^0$ $6p^0$

$[PtCl_4]^{-2}$: ⇨



التهجين نوع : dsp^2 ، الشكل الهندسي : مربع مستوي ، الصفات المغناطيسيه : دايا لعدم وجود الكترونات منفرده

الزخم المغناطيسي : $\mu = \sqrt{[0\,(\,0\,+\,2)]}\; = \; 0\; B.M$

تمرين (5 - 11) : اعتماداً على نظرية آصرة التكافؤ VBT ما نوع التهجين والشكل الهندسي والصفة المغناطيسية للمعقدين $[PdCl_4]^{-2}$ و $[Co(H_2O)_4]^{+2}$ ، ثم احسب μ لكل منها ؟

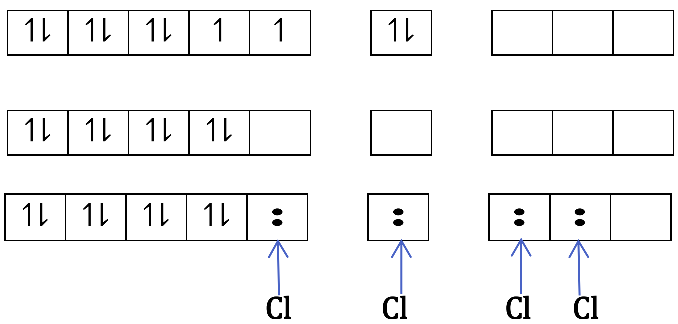
الحل /

$[PdCl_4]^{-2}$:

$_{46}Pd$: $[Kr]_{36}$ $4d^8$ $5s^2$ $5p^0$ ⇨

$_{78}Pd^{+2}$: $[Kr]_{36}$ $4d^8$ $5s^0$ $5p^0$ ⇨

$[PtCl_4]^{-2}$: ⇨



التهجين نوع : dsp^2 ، الشكل الهندسي : مربع مستوي

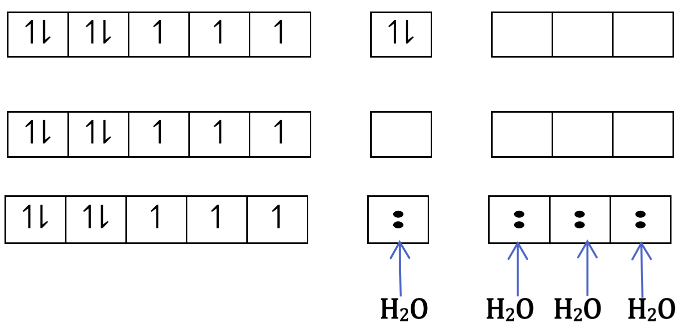
الصفات المغناطيسيه : دايا لعدم وجود الكترونات منفرده ، الزخم المغناطيسي : $\mu = \sqrt{[0\,(\,0\,+\,2)]}\; = \; 0\; B.M$

$[Co(H_2O)_4]^{+2}$:

$_{27}Co$: $[Ar]_{18}$ $3d^7$ $4s^2$ $4p^0$

$_{27}Co^{+2}$: $[Ar]_{18}$ $4d^7$ $5s^0$ $5p^0$

$[Co(H_2O)_4]^{+2}$:



التهجين نوع : sp^3 ، الشكل الهندسي : هرم رباعي الاوجه منتظم

الصفات المغناطيسيه : بارا لوجود الكترونات منفرده ، الزخم المغناطيسي : $\mu = \sqrt{[3\,(\,3\,+\,2)]}\; = \; 3.87\; B.M$

سؤال(5 - 8): اعتمادا على نظرية آصرة التكافؤ VBT أجب عن الأسئلة الآتية لكل من المركبات التناسقية الاتية :

1) $[Ni(dmg)_2]$ 2) $[PtCl_4]^{2-}$ 3) $[Pd(CN)_4]^{2-}$ 4) $[Co(CN)_4]^{2-}$ 5) $[Ni(CO)_4]^{+2}$ 6) $[CoCl_4]^{2-}$
7) $[Zn(CN)_4]^{2-}$ 8) $[ZnCl_2(NH_3)_2]$ 9) $[MnBr_4]^{-2}$ 10) $[Ag(CN)_2]^{1-}$ 11) $[CoBr_4]^{-2}$

أ- ما نوع التهجين للذرة المركزية ؟ ب- ما الشكل الهندسي للمعقد ؟ ج- ما الصفة المغناطيسية للمعقد ؟ ولماذا ؟

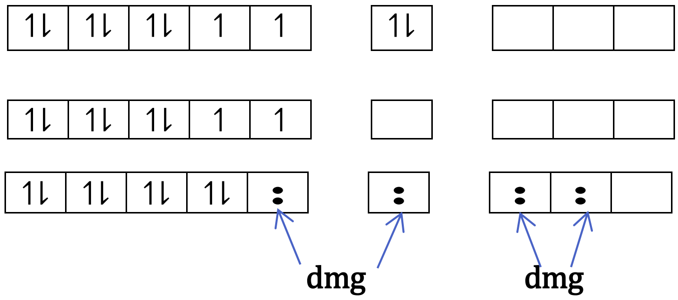
الحل /

1) $[Ni(dmg)_2]$:

$_{28}Ni$: $[Ar]_{18}$ $3d^8$ $4s^2$ $4p^0$ ⇨

$_{28}Ni^{+2}$: $[Ar]_{18}$ $3d^8$ $4s^0$ $4p^0$ ⇨

$[Ni(dmg)_2]$: ⇨



التهجين نوع : dsp^2 ، الشكل الهندسي : مربع مستوي

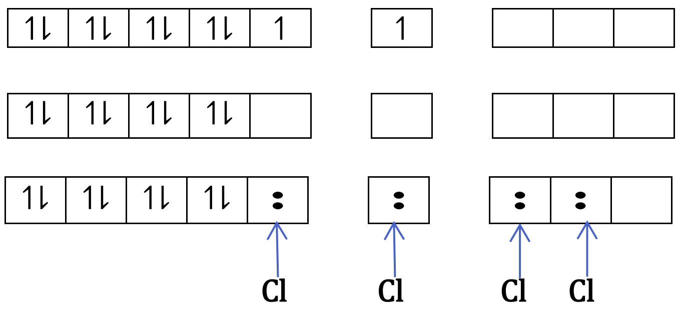
الصفات المغناطيسيه : دايامغناطيسيه ، الزخم المغناطيسي : $\mu = \sqrt{[0(0+2)]} = 0\ B.M$

2) $[PtCl_4]^{2-}$:

$_{78}Pt$: $[Xe]_{54}$ $4f^{14}$ $5d^9$ $6s^1$ $6p^0$ ⇨

$_{78}Pt^{+2}$: $[Ar]_{18}$ $4f^{14}$ $3d^8$ $4s^0$ $4p^0$ ⇨

$[PtCl_4]^{2-}$ ⇨



التهجين نوع : dsp^2 ، الشكل الهندسي : مربع مستوي

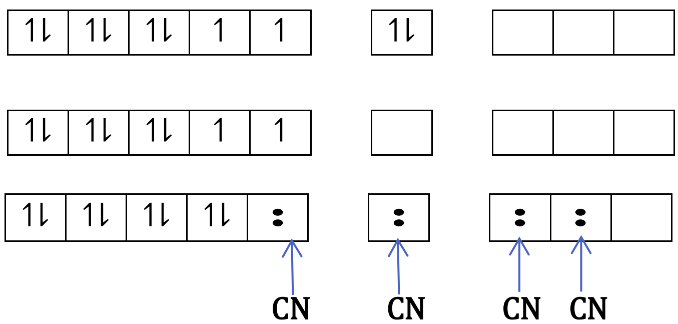
الصفات المغناطيسيه : دايامغناطيسيه ، الزخم المغناطيسي : $\mu = \sqrt{[0(0+2)]} = 0\ B.M$

3) $[Pd(CN)_4]^{2-}$:

$_{46}Pd$: $[Kr]_{36}$ $4d^8$ $5s^2$ $5p^0$ ⇨

$_{46}Pd^{+2}$: $[Kr]_{36}$ $4d^8$ $5s^0$ $5p^0$ ⇨

$[Pd(CN)_4]^{2-}$: ⇨



التهجين نوع : dsp^2 ، الشكل الهندسي : مربع مستوي

الصفات المغناطيسيه : دايامغناطيسيه ، الزخم المغناطيسي : $\mu = \sqrt{[0(0+2)]} = 0\ B.M$

4) $[Co(CN)_4]^{2-}$:

$_{27}Co$: $[Ar]_{18}$ $3d^8$ $4s^2$ $4p^0$ ⇨

3d					4s	4p		
↿⇂	↿⇂	↿	↿	↿	↿⇂			

$_{27}Co^{+2}$: $[Ar]_{18}$ $3d^8$ $4s^0$ $4p^0$ ⇨

3d					4s	4p		
↿⇂	↿⇂	↿	↿	↿				

$[Co(CN)_4]^{2-}$: ⇨

3d					4s	4p		
↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿	:	:	:	:	
				CN	CN	CN	CN	

التهجين نوع : dsp^2 ، الشكل الهندسي : مربع مستوي

الصفات المغناطيسيه : بارامغناطيسيه ، الزخم المغناطيسي : $\mu = \sqrt{[1\,(1\,+\,2)]}\ =\ 1.73\ B.M$

5) $[Ni(CO)_4]^{+2}$:

$_{28}Ni$: $[Ar]_{18}$ $3d^8$ $4s^2$ $4p^0$ ⇨

3d					4s	4p		
↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿	↿	↿⇂			

$_{28}Ni^{+2}$: $[Ar]_{18}$ $3d^{10}$ $4s^0$ $4p^0$

3d					4s	4p		
↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿	↿				

⇨

$[Cu(CO)_4]^{+2}$: ⇨

3d					4s	4p		
↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂	:	:	:	:	
				CO	CO	CO	CO	

التهجين نوع : dsp^2 ، الشكل الهندسي : مربع مستوي

الصفات المغناطيسيه : دايامغناطيسيه ، الزخم المغناطيسي : $\mu = \sqrt{[0\,(\,0\,+\,2)]}\ = 0\ \ B.M$

6) $[CoCl_4]^{2-}$:

$_{27}Co$: $[Ar]_{18}$ $3d^7$ $4s^2$ $4p^0$

3d					4s	4p		
↿⇂	↿⇂	↿	↿	↿	↿⇂			

$_{27}Co^{+2}$: $[Ar]_{18}$ $3d^7$ $4s^0$ $4p^0$

3d					4s	4p		
↿⇂	↿⇂	↿	↿	↿				

$[CoCl_4]^{2-}$: ⇨

3d					4s	4p		
↿⇂	↿⇂	↿	↿	↿	:	:	:	:
					Cl	Cl	Cl	Cl

التهجين نوع : sp^3 ، الشكل الهندسي : هرم رباعي الاوجه منتظم

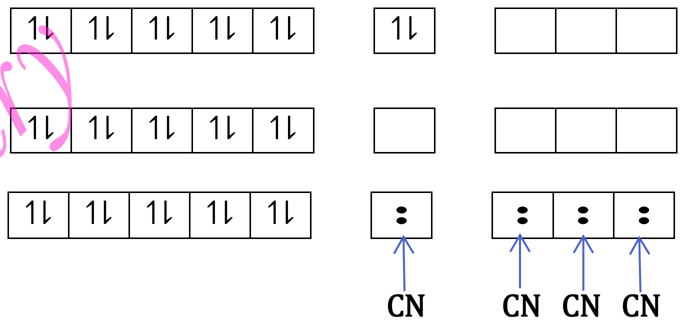
الصفات المغناطيسيه : بارامغناطيسيه ، الزخم المغناطيسي : $\mu = \sqrt{[3\,(\,3\,+\,2)]}\ =\ 3.87\ B.M$

7) $[Zn(CN)_4]^{2}$:

$_{30}Zn$: $[Ar]_{18}$ $3d^{10}$ $4s^2$ $4p^0$

$_{30}Zn^{+2}$: $[Ar]_{18}$ $3d^{10}$ $4s^0$ $4p^0$

$[Zn(CN)_4]^{2}$:



التهجين نوع : sp^3 ، الشكل الهندسي : هرم رباعي الاوجه منتظم

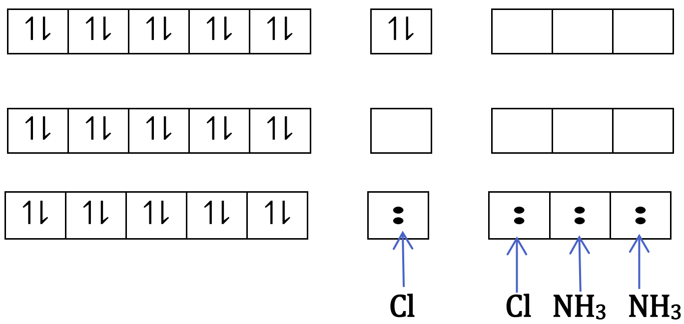
الصفات المغناطيسيه : دايامغناطيسيه ، الزخم المغناطيسي : $\mu = \sqrt{[0\,(0\, +\, 2)]} \; = \; 0\; B.M$

8) $[ZnCl_2(NH_3)_2]$:

$_{30}Zn$: $[Ar]_{18}$ $3d^{10}$ $4s^2$ $4p^0$

$_{30}Zn^{+2}$: $[Ar]_{18}$ $3d^{10}$ $4s^0$ $4p^0$

$[ZnCl_2(NH_3)_2]$:



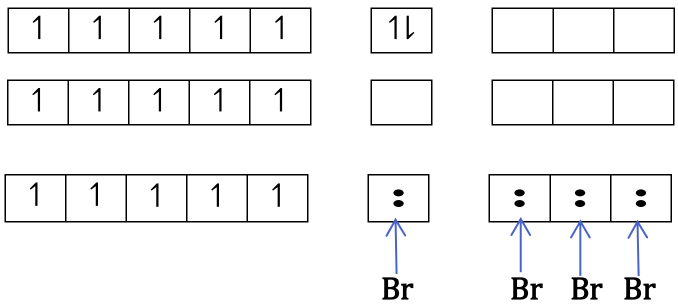
التهجين نوع : sp^3 ، الشكل الهندسي : هرم رباعي الاوجه منتظم ، الصفات المغناطيسيه : دايامغناطيسيه لعدم وجود الكترونات منفرده ، الزخم المغناطيسي : $\mu = \sqrt{[0\,(0\, +\, 2)]} \; = \; 0\; B.M$

9) $[MnBr_4]^{-2}$

$_{25}Mn$: $[Ar]_{18}$ $3d^5$ $4s^2$ $4p^0$

$_{25}Mn^{+2}$: $[Ar]_{18}$ $3d^5$ $4s^0$ $4p^0$

$[MnBr_4]^{-2}$:



التهجين نوع : sp^3 ، الشكل الهندسي : هرم رباعي الاوجه منتظم

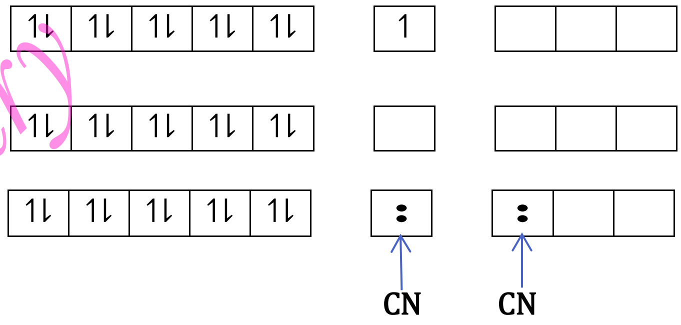
الصفات المغناطيسيه : بارامغناطيسيه ، الزخم المغناطيسي : $\mu = \sqrt{[5\,(\,5\, +\, 2)]} \; = \; 5.91\; B.M$

10) $[Ag(CN)_2]^{1-}$

$_{47}Ag$: $[Kr]_{36}$ $4d^{10}$ $5s^1$ $5p^0$ ⇨

$_{47}Ag^+$: $[Kr]_{36}$ $4d^9$ $5s^0$ $5p^0$ ⇨

$[Ag(CN)_2]^{1-}$: ⇨



التهجين نوع : sp ، الشكل الهندسي : خطي

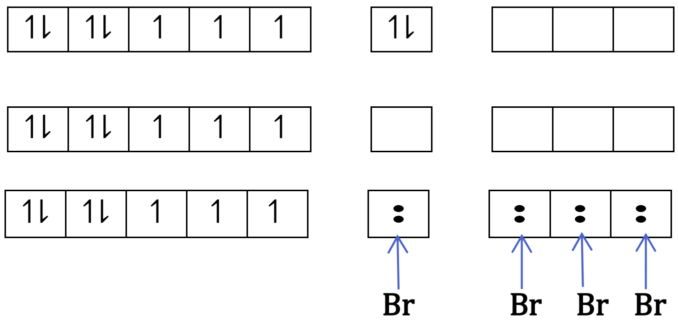
الصفات المغناطيسية : دايامغناطيسية ، الزخم المغناطيسي : $\mu = \sqrt{[0\,(0 + 2)]} = 0\ B.M$

11) $[CoBr_4]^{-2}$

$_{27}Co$: $[Ar]_{18}$ $3d^8$ $4s^2$ $4p^0$ ⇨

$_{27}Co^{+2}$: $[Ar]_{18}$ $3d^{10}$ $4s^0$ $4p^0$ ⇨

$[CoBr_4]^{-2}$: ⇨



التهجين نوع : sp^3 ، الشكل الهندسي : هرم

الصفات المغناطيسية : بارامغناطيسية ، الزخم المغناطيسي : $\mu = \sqrt{[3\,(3 + 2)]} = 3.87\ B.M$

سؤال (5 - 9): اعتمادا على نظرية آصرة التكافؤ VBT ما عدد الالكترونات المنفردة للمركبات التناسقية الآتية ، وما قيمة μ لكلٍ منها ؟

① $[Ni(OH)_4]^{2-}$ ② $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$

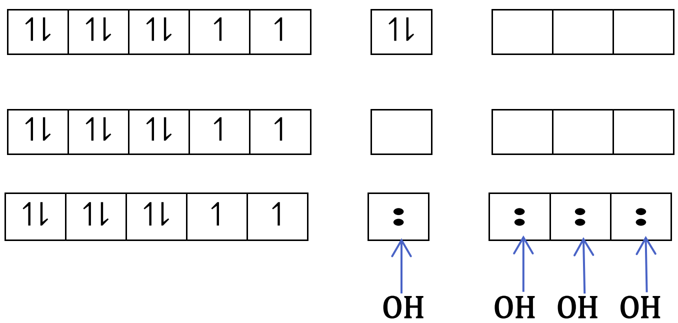
الحل /

① $[Ni(OH)_4]^{2-}$:

$_{28}Ni$: $[Ar]_{18}$ $3d^8$ $4s^2$ $4p^0$ ⇨

$_{28}Ni^{+2}$: $[Ar]_{18}$ $3d^8$ $4s^0$ $4p^0$ ⇨

$[Ni(OH)_4]^{2-}$: ⇨



التهجين نوع : sp^3 ، الشكل الهندسي : هرم رباعي السطوح منتظم ، الصفات المغناطيسية : بارامغناطيسية

لوجود الكترونات منفردة ، الزخم المغناطيسي : $\mu = \sqrt{[2\,(2 + 2)]} = 2.82\ B.M$

② $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$:

$_{28}Ni$: $[Ar]_{18}$ $3d^8$ $4s^2$ $4p^0$ ⇨ [1⥮ | 1⥮ | 1⥮ | 1 | 1] [1⥮] [| |]

$_{28}Ni^{+2}$: $[Ar]_{18}$ $3d^8$ $4s^0$ $4p^0$ ⇨ [1⥮ | 1⥮ | 1⥮ | 1 | 1] [ ] [| |]

$[Ni(NH_3)_4]^{2+}$: ⇨ [1⥮ | 1⥮ | 1⥮ | 1⥮ | :] [:] [: | : |]

NH_3 NH_3 NH_3 NH_3

التهجين نوع : dsp^2 ، الشكل الهندسي : مربع مستوي ، الصفات المغناطيسيه : دايامغناطيسيه لعدم وجود الكترونات منفرده ، الزخم المغناطيسي : $\mu = \sqrt{[0\,(0\,+\,2)]} \;=\; 0\; B.M$

اثرائي : إذا كان الزخم المغناطيسي μ للمركب $[MnL_4]^{-2}$ ، يساوي 5.9 B.M ، وان Mn تكافؤه ثنائي و L احادي المخلب .ما شحنة الليكند و ما نوع التهجين و الشكل الهندسي المتوقع لذلك الايون المعقد اعتمادا على نظرية آصرة التكافؤ ؟

الحل /

الزخم المغناطيسي : $\mu = \sqrt{[e\,(e\,+\,2)]} \;=\; \quad B.M$

$5.9 = \sqrt{[e\,(e\,+\,2)]}$ ⇨ $35 = [e\,(e + 2)]$ ⇨ $e^2 + 2e + 35 = 0$

$(e + 7)\,(e - 5) = 0$ ⇨ $e = 5$, -7 (تهمل)

بما ان المنغنيز تكافؤه ثنائي (+2) فأن شحنة الليكند يجب ان تكون -1 لكي تصبح شحنة الايون الكليه -2 ≪ $[MnL_4]^{-2}$

$(+2) + (4 \times L) = -2$ ⇨ $L = -1$

الترتيب الالكتروني للمنغنيز :

$_{25}Mn$: $[Ar]_{18}$ $3d^5$ $4s^2$ $4p^0$ [1 | 1 | 1 | 1 | 1] [1⥮] [| |]

$_{25}Mn^{+2}$: $[Ar]_{18}$ $3d^5$ $4s^0$ $4p^0$ [1 | 1 | 1 | 1 | 1] [ ] [| |]

وبما عدد الالكترونات المفرده في الغلاف d هو 5 (بناءً على حسابات العزم) وبما ان الليكند احادي المخلب فأن الارتباط يكون كمايلي :

$[MnL_4]^{-2}$: [1 | 1 | 1 | 1 | 1] [:] [: | : | :]

L L L L

التهجين نوع : sp^3 ، الشكل الهندسي : هرم رباعي السطوح منتظم

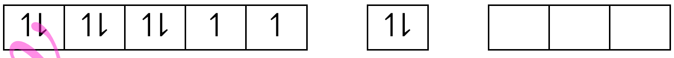
سؤال(5 - 11): لنفرض ان للنيكل (II) في المعقد الايوني $[NiL_4]^{-2}$ الليكند L حيث يمثل ليكند احادي المخلب جد :

1) شحنة الليكند 2) التهجين للذره المركزيه للمعقد الايوني 3) الزخم المغناطيسي μ ؟

الحل / بما ان النيكل ثنائي (+2) التكافؤ وشحنة الايون الكليه (-2) لذلك فأن شحنة الليكند يجب ان تكون (-1)

$(+2) + (4\times L) = -2 \quad \Rightarrow \quad L = -1$

$_{28}Ni$: $[Ar]_{18}$ $3d^8$ $4s^2$ $4p^0$

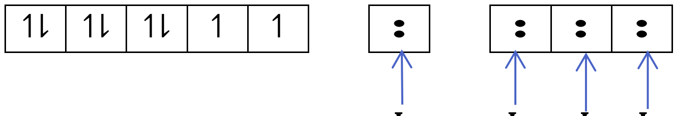


$_{28}Ni^{+2}$: $[Ar]_{18}$ $3d^8$ $4s^0$ $4p^0$



ملاحظه : لم يرد في السؤال فيما اذا كان الليكند ضاغطاً ام لا ، لذلك سوف نعتبره غير ضاغط

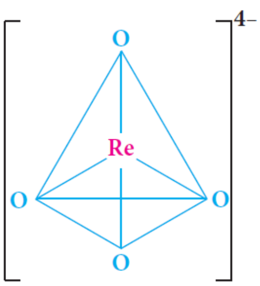
$[NiL_4]^{-2}$: $\Rightarrow$

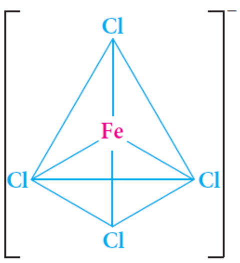


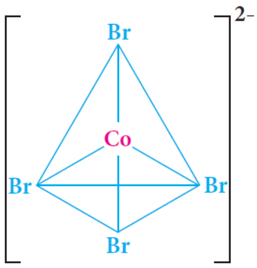
التهجين نوع : dsp^2 ، الشكل الهندسي : مربع مستوي ، الصفات المغناطيسيه : بارامغناطيسيه لوجود الكترونات منفرده ، الزخم المغناطيسي : $\mu = \sqrt{[2\,(2 + 2)]} = 2.82\ B.M$

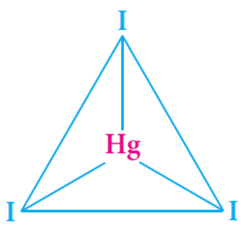
الاعداد التناسقية والاشكال الهندسية المتوقعة :

عدد التناسق	الوجود	التهجين	الشكل	الايونات التي تكونه	امثلة عليه
2	نادر	sp	خطي	Ag^+ , Cu^{+2} , Au^{+3}	$[Cu(CN)_2]$
3	نادر	sp^2	مثلث مستوي	Hg^{+2}	$[HgI_3]^-$
4	شائع	sp^3	رباعي الاوجه منتظم	Fe^{+3} , Co^{+2}	$[CoBr_4]^{-2}$, $[FeCl_4]^-$
4	شائع	dsp^2	مربع مستوي	Ni^{+2} , Cu^{+2} , Pd^{+2} , Pt^{+2} , Au^{+3}	$[PtCl_4]^{-2}$, $[Ni(CO)]^{+2}$

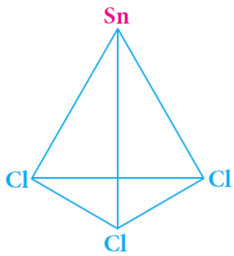




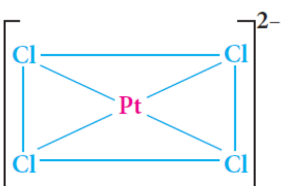




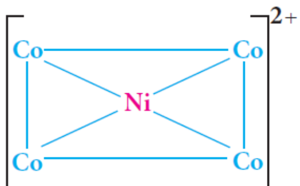
$[HgI_3]^-$



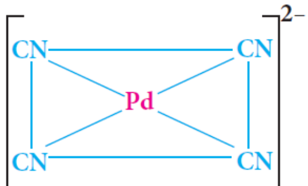
$SnCl_3^-$



$[PtCl_4]^{2-}$



$[Ni(CO)_4]^{2+}$



$[Pd(CN)_4]^{2-}$

سؤال(5 - 7): اختر الإجابة الصحيحة في كل مما يأتي:

1 – إن العدد التأكسدي(التكافؤ الاولي)للكروم في الايون المعقد $[Cr(H2O)_4 Cl_2]^+$ هو :

أ – 3   ب – 1   ج – 6   د – 5

2 – إن العدد التأكسدي (التكافؤ الاولي) للبلاتين في الايون المعقد $[Pt(C_2H_4)Cl_3]^-$ هو:

أ – 1   ب – 2   ج – 3   د – 4

3 – إن الصيغة التركيبية للمركب (ثنائي كلورو بس(يوريا) نحاس (II) هي:

أ – $[Cu\{(NH_2)_2CO\}_2]Cl_2$ ب – $[Cu\{(NH_2)_2CO\}Cl]Cl$

ج – $[CuCl_2\{(NH_2)_2CO\}_2]$ د – جميع الاجابات السابقة خطأ

4 – إن اسم المركب $[Pt(NH_3)_3Br(NO_2)Cl]Cl$ على وفق نظام ال IUPAC هو:

أ – كلوريد ثلاثي أمين كلورو برومو نايترو بلاتين (IV)

ب – كلوريد ثلاثي أمين كلورو برومو نايترو كلورو بلاتين (IV)

ج – كلوريد ثلاثي أمين برومو كلورو نايترو بلاتين (IV)

د – كلوريد ثلاثي أمين نايترو كلورو برومو بلاتين (IV)

5 – العدد التناسقي للمعقد $[AuCl_2]^{-1}$ هو :

أ – 2   ب – 3   ج – 4   د – 6

6 – احد الليكندات الآتية سداسي المخلب :

أ – en   ب – dmg   ج – EDTA   د – $\{(NH_2)_2CO\}$

7 – الذرة المركزية في المعقدات التناسقية تصنف :

أ – قاعدة لويس   ب – حامض لويس   ج – قاعدة برونشتد   د – حامض برونشتد

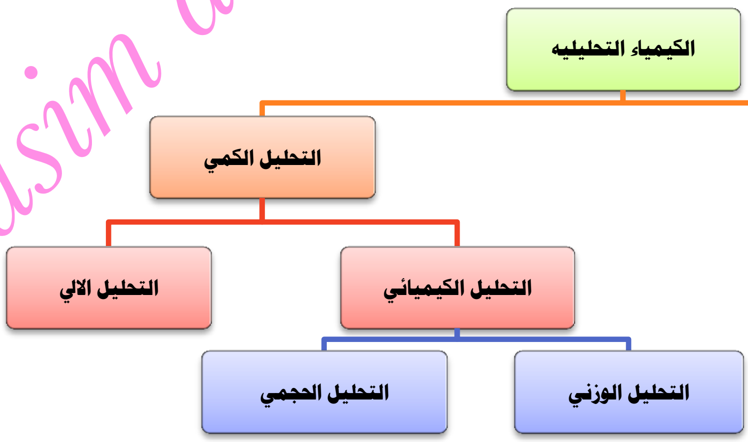
8 – المعقد الايوني $[Ni(H_2O)_4]^{+2}$ حيث(Ni=28) شكله الهندسي :

أ- خطي   ب- مثلث مستوي   ج- مربع مستوي   د- رباعي الاوجه منتظم

رأسمال الفتى علمه وعدوه جهله

الفصل السادس: طرائق التحليل الكيميائي

تعتبر الكيمياء التحليليه احد اهم الفروع في علم الكيمياء وهي تهتم بتشخيص العينه المراد تحليلها وتعيين محتواها من المكونات وتعتبر عمليات التحليل الكيميائي ذات اهميه كبرى في حياة الانسان لما لها من تطبيقات واسعه في كافة المجالات الصناعيه والبيولوجيه والجيولوجيه والبيئيه والطبيه وفي مجال الغذاء والدواء وفي مجالات اخرى . تصنف الكيمياء التحليليه كمايلي :



التحليل الوصفي (النوعي) Qualitative Analysis :

هو مجموعة من طرائق التحليل الكيميائي و التي يتم فيها الكشف عن المركبات او العناصر الداخلة في تركيب مادة معينة او خليط من المواد (صلبه كانت أم سائله) ولا يتعرض هذا التحليل الى كميات هذه المكونات

تهدف عملية التحليل الوصفي للعينة إلى معرفة هوية مكون واحد أو أكثر من مكونات المادة أو مزيج من المواد أو المحاليل ومعرفة الأسلوب الذي ترتبط به هذه المكونات(العناصر أو مجموعة العناصر)بعضها بالبعض الأخر .تتم عملية تشخيص المادة المراد تحليلها من خلال تحويلها عادة بمساعدة مادة أخرى معروفة التركيب(تدعى الكاشف)بوساطة تفاعل كيميائي إلى مركب جديد ذو خواص معروفة ومميزة .

تتضمن عملية التحليل الوصفي خطوتين :

① فصل الايونات بعضها عن البعض الاخر .

② الكشف عن وجود كل ايون من خلال اجراء تفاعلات كيميائية معروفة .

ولانجاز ذلك قسمت الايونات الموجبه الاكثر شيوعاً الى خمسة مجاميع (الجدول ادناه) تمتاز كل مجموعة منها بأن لها عاملاً مرسباً معيناً تؤدي إضافته (للمحلول الذي يضم مزيج الايونات) إلى ترسيب مجموعة الايونات الخاصة بتلك المجموعة ثم تفصل عن بعضها (بطريقة الترشيح) عن بقية الايونات الأخرى في المزيج بعد الإضافة النظامية للعوامل المرسبة للمجاميع(أي حسب الترتيب)ابتداء من المجموعة الأولى (I) الى المجموعة الرابعة (IV) وتبقى المجموعه الخامسه (V) ذائبة بدون ترسيب و بعد إتمام الفصل يتم الكشف عن كل ايون .

المجاميع الخمسه للايونات الموجبه الشائعه :

مجموعه	الايونات	مصطلح الاختصار	العامل المرسب	صيغة الراسب
I	Ag^+ , Pb^{+2} , Hg^+	فرز	HCl مخفف	كلوريدات
II	Cd^{2+}، Pb^{2+} , Hg^{2+}،Sb^{3+} ،Sn^{2+} As^{3+} ،Cu^{2+} ، Bi^{3+}،	زرنج بكد رزاق	H_2S بوجود HCl مخفف	كبريتيدات
III A	Al^{3+}،Cr^{3+}،Fe^{3+}	المكر حديد	NH_4Cl / NH_4OH	هيدروكسيدات
III B	Co^{2+} , Ni^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}	كوني خام	H_2S بوجود NH_4Cl / NH_4OH	كبريتيدات
IV	Sr^{2+}، Ca^{2+} , Ba^{2+}	ست كابا	$(NH_4)_2CO_3$ بوجود NH_4Cl / NH_4OH	كاربونات
V	NH_4^+، K^+، Na^+،Mg^{2+}	امونيوم بوصمغ	لايوجد	تبقى ذائبه

ملاحظه : يصنف ايون الرصاص ضمن المجموعتين IIو I وذلك لكون ذوبانية كلوريد الرصاص كبيرة نسبياً مما يسبب في بعض الاحيان عدم ترسبه بشكل تام عند اضافة حامض HCl المخفف .

كيفية فصل مجاميع الايونات الموجبه عن بعضها :

① يضاف محلول حامض الهيدروكلوريك المخفف إلى مزيج الايونات فتنفصل ايونات المجموعة (I) من محلول المزيج، على شكل راسب لكلوريدات هذه العناصر وتفصل بعملية الترشيح

② يمرر غاز كبريتيد الهيدروجين على الراشح (الذي يحوي ايونات المجاميع الاخرى) لترسيب وفصل ايونات المجموعة (II) على شكل كبريتيدات وتفصل بالترشيح

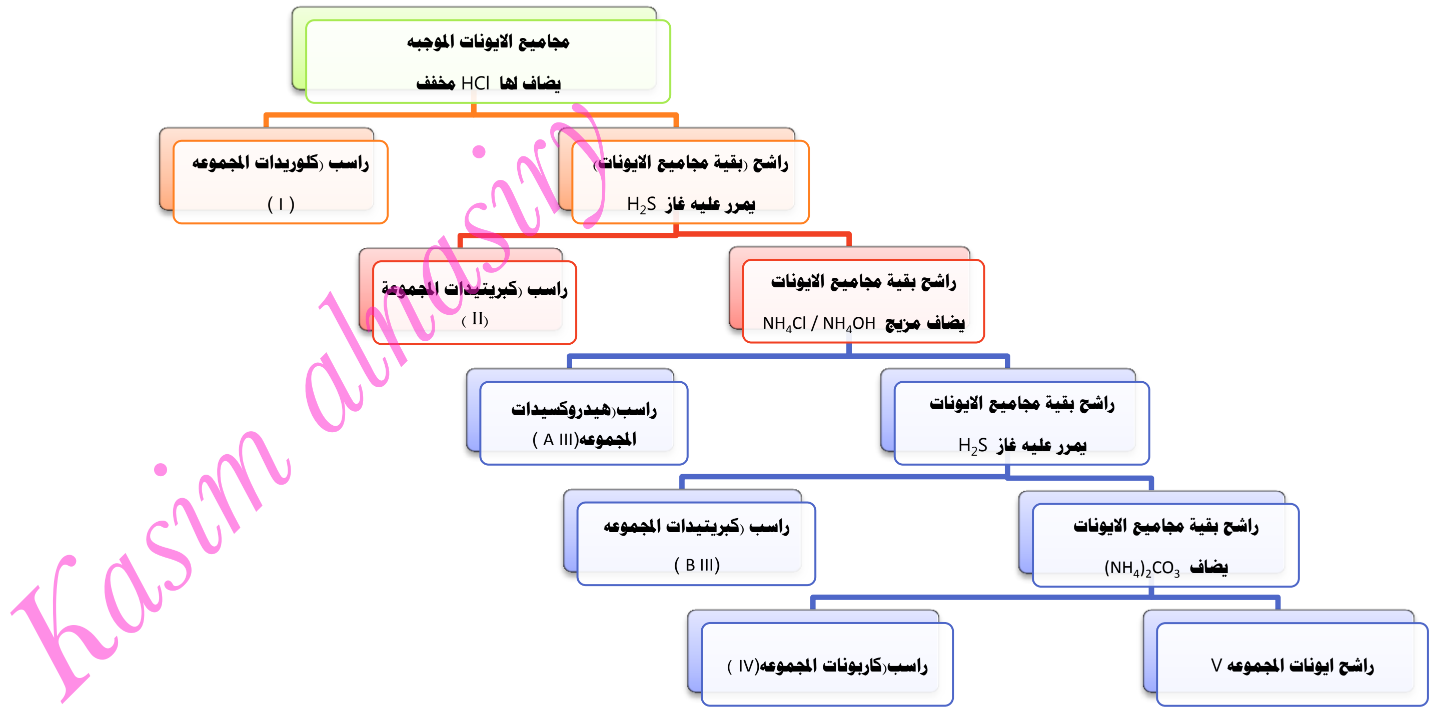
③ يضاف محلول لمزيج من كلوريد الامونيوم ومحلول هيدروكسيد الامونيوم إلى الراشح الناتج فتنفصل ايونات المجموعه (III A) على هيئة هيدروكسيدات وتفصل بالترشيح

④ يمرر غاز كبريتيد الهيدروجين مره اخرى على الراشح فتترسب ايونات المجموعه (III B) على هيئة كبريتيدات وتفصل بالترشيح

⑤ نضيف كاربونات الامونيوم الى الراشح فتترسب ايونات المجموعه (IV) على هيئة كاربونات

⑥ يحتوي الراشح المتبقي على ايونات المجموعه (V) والتي تبقى ذائبه فيه بدون ترسيب

بعد اتمام عملية فصل الايونات الموجبة حسب مجاميعها يتم التعامل مع الرواسب الناتجة لكل مجموعة لغرض إكمال عملية التحليل من خلال الكشف عن وجود كل ايون من عدمه في كل مجموعة .والمخطط ادناه يوضح عملية الفصل



تجربة عملية لفصل وتحليل ايونات المجموعة الأولى :

يتم ترسيب المجموعة الاولى على هيئة كلوريدات باضافة حامض HCl المخفف و يتم الكشف عن كل ايون بالشكل التالي :

① نضيف الماء المغلي الى مزيج الرواسب فيذوب كلوريد الرصاص بينما لا يذوب كلوريد الزئبق وكلوريد الفضة ويتم فصله بعملية الترشيح ،

ويتم الكشف عن وجود الرصاص في الراشح باضافة كاشف كرومات البوتاسيوم يتكون راسب اصفر من كرومات الرصاص :

$$PbCl_2 + K_2CrO_4 \rightarrow PbCrO_4 \downarrow + 2KCl$$

②يضاف محلول الامونيا المخفف الى الراسب المتبقي فيذوب كلوريد الفضة مكونا معقد ذائب من كلوريد الفضة الامونياكي يفصل بالترشيح ويمكن التاكد من وجوده باضافة حامض النتريك المخفف ليعطي راسباً ابيض او باضافة يوديد البوتاسيوم فيتكون راسباً اصفر :

$AgCl + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl$ (معقد كلوريد الفضة الامونياكي)

$[Ag(NH_3)_2]Cl + 2HNO_3 \rightarrow AgCl \downarrow$ (راسب ابيض) $+ 2NH_4NO_3$

$[Ag(NH_3)_2]Cl + KI \rightarrow AgI + KCl \downarrow$ (راسب اصفر) $+ 2NH3$

③اما كلوريد الزئبق فيتفاعل مع محلول الامونيا المضاف ليتحول الى مزيج غير ذائب(راسب) ذو لون اسود دلالة على وجود الزئبق :

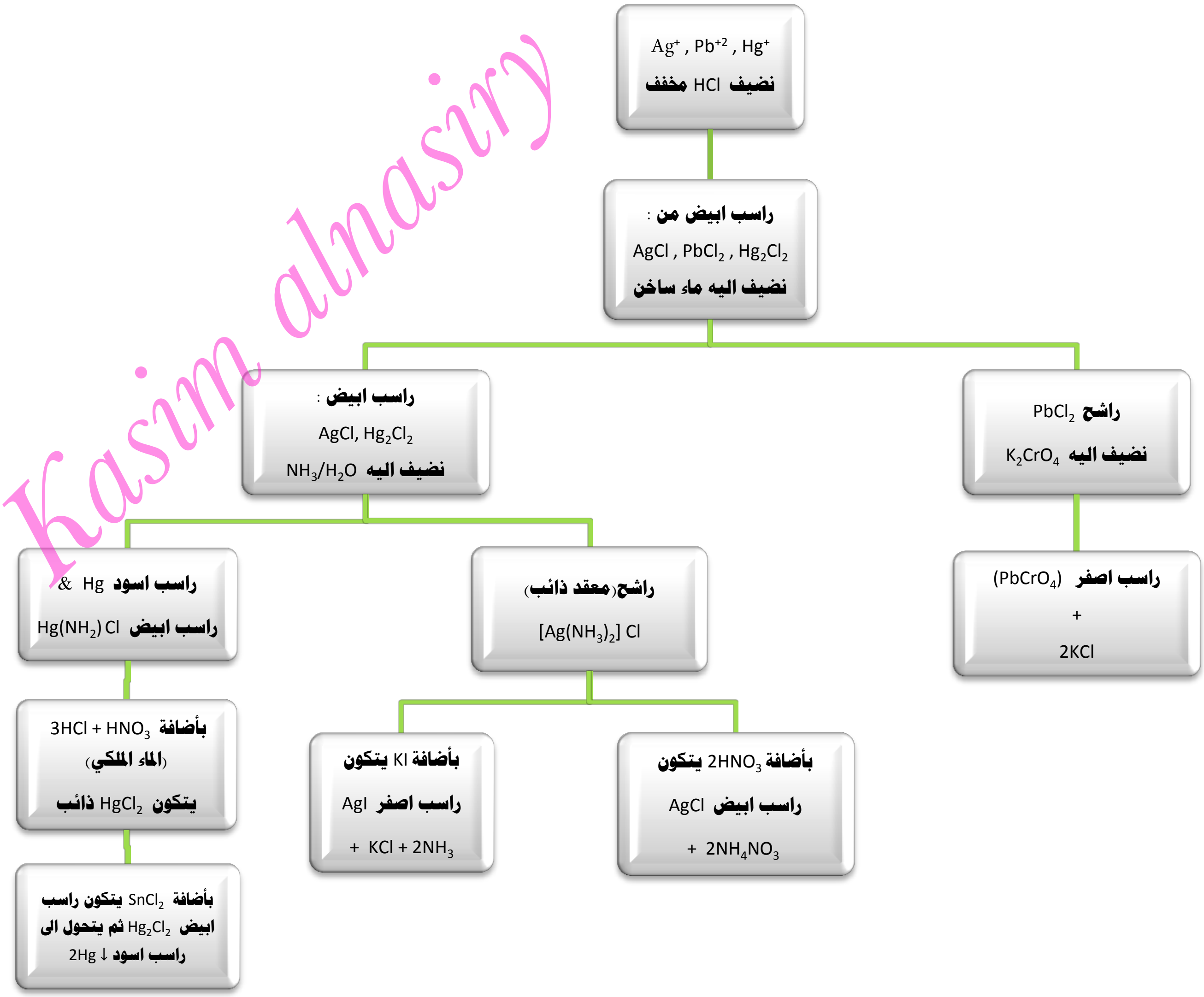
$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 \rightarrow Hg(NH_2)Cl \downarrow$ (راسب ابيض)$+ Hg \downarrow$ (راسب اسود) $+ NH_4Cl$

ثم نضيف الماء الملكي فيتحول الى كلوريد الزئبقيك وهو ملح ذائب يمكن الكشف عن وجوده باضافة محلول كلوريد القصدير فيتحول الى راسب ابيض يتحول تدريجيا الى راسب اسود :

$2HgCl_2 + SnCl_2 \rightarrow SnCl_4 + Hg_2Cl_2 \downarrow$ (راسب ابيض)

$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 \rightarrow SnCl_4 + 2Hg \downarrow$ (راسب اسود)

مخطط يوضح عملية فصل ايونات المجموعه(I) :



تمرين (6 - 1) : أكمل المعادلات الاتية (ثم وازنها) :

$$Hg_2^{+2} + 2HCl_{(مخفف)} \longrightarrow Hg_2Cl_2\downarrow + 2H^+$$

$$2Bi^{3+} + 3H_2S \xrightarrow{HCl\ مخفف} Bi_2S_3\downarrow + 6H^+$$

$$Al^{3+} + 3NH_4OH \xrightarrow{NH_4Cl} Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+$$

$$Mn^{2+} + H_2S \xrightarrow{NH_4OH\ /\ NH_4Cl} MnS\downarrow + 2H^+$$

سؤال (6 - 1): كيف يمكن الفصل بين الايونات الموجبة الاكثر شيوعا ؟

الحل / في المخطط اعلاه

سؤال (6 - 2): عدد الايونات الموجبة المصنفة ضمن المجموعة الثانية مع ذكر العامل المرسب لها، ثم بين كيف يمكن فصل ايون النحاس عن ايون الحديديك عند وجودهما في نفس المحلول ؟

الحل / الشطر الاول من السؤال جوابه في الجدول اعلاه . اما فصل ايون النحاس Cu^{+2} عن ايون الحديد الثلاثي، فيتم بامرار غاز كبريتيد الهيدروجين H_2S ، على المحلول المحمض لهذين الايونين بحامض الهيدروكلوريك HCl حيث يترسب النحاس

على هيئة CuS بينما لا يترسب ايون Fe^{+3} لانه من ايونات المجموعة الثالثةA) وبعد ذلك يفصل راسب كبريتيد النحاس على

المحلول بعملية الترشيح كما في المعادلة : $Cu^{2+} + H_2S \xrightarrow{\text{HCl مخفف}} CuS + 2H^+$

سؤال(6 - 3) : اكمل التفاعلات الاتية مع ذكر صفات النواتج في كل مما ياتي:

① $PbCl_2 \xrightarrow{\text{K2CrO4 و ماء مغلي}} PbCrO_4\downarrow$ (راسب اصفر)

② $AgCl \xrightarrow{NH_3} [Ag(NH_3)_2]Cl \xrightarrow{HNO_3} AgCl$ (راسب ابيض)

③ $Hg_2^{+2} \xrightarrow{\text{HCl مخفف}} Hg_2Cl_2\downarrow \xrightarrow{NH_3} Hg(NH_2)Cl\downarrow + Hg\downarrow \xrightarrow{\text{ماء ملكي}} HgCl_2 \xrightarrow{SnCl_2} Hg_2Cl_2\downarrow \xrightarrow{SnCl_2} 2Hg\downarrow$

سؤال(6 - 4) : كيف يمكن الفصل بين ايوني Hg_2^{+2} و Hg^{+2} ؟

الحل /وذلك باضافة محلول حامض الهيدروكلوريك المخفف حيث يتفاعل مع ايون الزئبق (I) مكوناً راسباً ابيض من كلوريد

الزئبق (I)كما مبين في المعادلة الاتية : $Hg_2^{+2} \xrightarrow{HCl} Hg_2Cl_2\downarrow$

ولايتفاعل ايون الزئبق (II) مع الحامض ولذلك يبقى ذائباً في المحلول . ويفصل الراسب الناتج عن المحلول بالترشيح

سؤال اثرائي : كيف يمكن الفصل بين ايونات الزرنيخ وأيون الالمنيوم وايون الصوديوم ؟

الحل / بما ان ايون الزرنيخ يصنف ضمن المجموعة (II) ويصنف ايون الالمنيوم ضمن المجموعة (III A) اما ايون الصوديوم فيصنف ضمن المجموعة الخامسة ، لذلك يتم الفصل بينها حسب الاضافة النظامية للعوامل المرسبة لهذه المجاميع وكالاتي :

اولا / يحمض المزيج بحامض الهيدروكلوريك المخفف ثم يمرر العامل المرسب للمجموعة الثانية وهو كبريتيد الهيدروجين

فيتفاعل مع ايون الزرنيخ ويتكون راسب من كبريتيد الزرنيخ يفصل بالترشيح : $2As^{3+} + 3H_2S \rightarrow As_2S_3 + 6H^+$

ثانيا / يضاف العامل المرسب للمجموعة (III A) وهو هيدروكسيد الامونيوم بوجود كلوريد الامونيوم فيتفاعل مع ايون الالمنيوم و

يتكون راسب من هيدروكسيد الالمنيوم يفصل بالترشيح : $Al^{3+} + 3NH_4OH \xrightarrow{NH_4Cl} Al(OH)_3 + 3NH_4^+$

ثالثا / المتبقي في الراشح هو ايون الصوديوم يبقى ذائبا بدون ترسيب .

سؤال اثرائي : كيف يمكن الفصل بين ايون الرصاص وايون الفضة من محلول يحتويهما ؟

الحل / بما ان ايون الرصاص وايون الفضة يصنفان ضمن المجموعة الاولى لذلك يتم فصلهما عن المحلول وذلك بترسيبهما على هيئة كلوريدات باضافة حامض الهيدروكلوريك المخفف ثم نقوم بفصلهما وذلك باضافة الماء المغلي للراسب فيذوب كلوريد الرصاص بينما لا يتاثر كلوريد الفضة ويفصل كلوريد الفضة بالترشيح .

سؤال اثرائي : لديك محلول يحتوي على ايونات النحاس والالمنيوم وايون الامونيوم كيف يمكنك الفصل بينهم ؟

الحل / بما ان ايون النحاس يصنف ضمن المجموعة الثانية وايون الالمنيوم ضمن المجموعة الثالثة A وايون الامونيوم يصنف ضمن المجموعة الخامسة لذلك يمكن الفصل بينها حسب الاضافة النظامية وكالاتي :

①يضاف العامل المرسب للمجموعة الثانية وهو غاز H_2S بوجود حامض HCl المخفف فيتفاعل مع ايون النحاس ويرسبه على هيئة كبريتيد النحاس ويفصل عن المحلول بطريقة الترشيح

②يضاف العامل المرسب للمجموعة الثالثة A وهو هيدروكسيد الامونيوم مع كلوريد الامونيوم فيتفاعل مع الالمنيوم ويرسبه على هيئة هيدروكسيد الالمنيوم يفصل عن المحلول بطريقة الترشيح

③يبقى ايون الامونيوم في المحلول لوحده بعد ترسيب كل من ايون النحاس وايون الالمنيوم

مثال (6 - 1) : كيف يمكن الفصل بين ايونات الفضة والكادميوم والحديد(II) ؟

سؤال اثرائي : محلول يحتوي على ايون الزئبق الاحادي وايون الفضة فكيف تفصلهما وكيف تكشف عن وجودهما ؟

التحليل الكمي Quantitative Analysis :

تهدف عملية التحليل الكمي إلى الحصول على معلومات تخص كمية المكون(المادة المراد تحليلها) في كمية معينة من النموذج ومثال ذلك تعيين النسبة المئوية للحديد في نموذج صخري . ويمكن إنجاز ذلك بإجراء عمليتي قياس :

① قياس كمية النموذج الكليه ② قياس كمية المكون في النموذج .

والأمثلة على الكميات التي يتم قياسها هي الكتلة أو الحجم أوالشدة اللونية أو الامتصاصية أوكمية الكهربائية وغير ذلك .و سنركز على القياسات التي تتضمن كمية المادة بدلالة عدد المولات وعدد المكافأت الغرامية والكتلة والحجم.

سؤال / ماهي الخطوات التي تسبق عملية التحليل الكمي ؟

الجواب / ①النمذجة : اي طريقة الحصول على نموذج يمثل العينة بشكل صحيح خصوصا اذا كانت غير متجانسة

②اعداد النموذج : ويشمل ذلك طحن ومزج ومجانسة النموذج الصلب والتخلص من الرطوبة الموجودة فيه

③التعبير عن كمية المكون المراد تقديره بدلالة كمية النموذج لذلك من الضروري معرفة كتلة وحجم النموذج بشكل دقيق

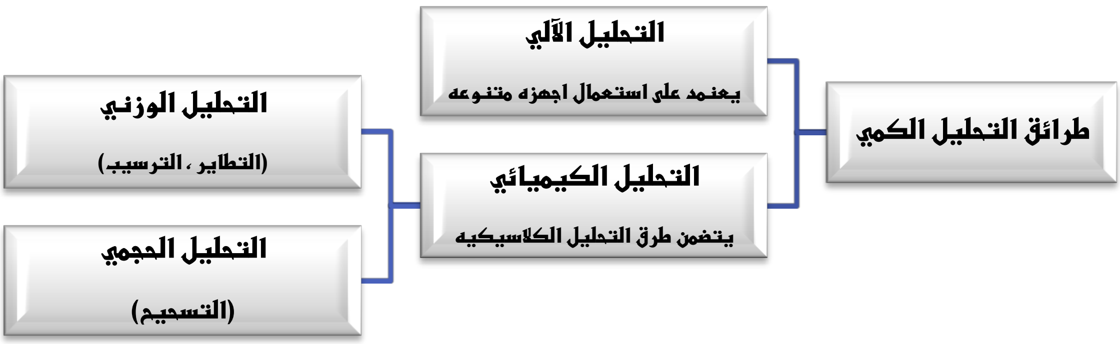
④اذابة النموذج : باستعمال مذيب مناسب يذيب جميع اجزاء النموذج وليس المادة المراد تقديرها فقط

⑤فصل المواد المتداخلة لان وجودها يؤثر على امكانية التقدير المباشر للمكونات

سؤال / ماهي العوامل التي يَعتَمِد عليها اختيار طريقة مناسبة في التحليل الكمي ؟

الجواب / ① السرعة في انجاز التحليل ② ملائمتها ودقتها ③ توفر المستلزمات من ادوات واجهزة ④ عدد النماذج المراد تحليلها ⑤الكمية المتوفرة من النموذج ⑥ تركيز المكون المراد تقديره في النموذج ⑦ كلفة عملية التحليل .

يقسم التحليل الكمي كمايلي :



التحليل الوزني Gravimetric Analysis :

تعتمد على عزل وقياس كتلة مادة(ذات تركيب كيميائي معلوم) بشكل نقي وكمي (أي عدم حصول خساره أو زياده في الوزن) عن كتلة معلومة من العينة المراد تقديرها ، حيث يحول المكون المراد تقديره في العينة الى مركب نقي ومستقر كيميائيا ذو هيئة أو صيغة قابلة للوزن بشكل دقيق ومن ثم حساب كتلة المكون بسهولة من معرفة الصيغة الكيميائية لذلك المركب . ويمكن انجاز العزل بعدة طرق :

طرائق التحليل الوزني

- طريقة التطاير
- طريقة الترسيب
- طريقة الترسيب الكهربائي
- طرق فيزيائيه اخرى

طرائق التطاير Volatilization Methods :

تعتمد على ازاحة المكون المتطاير (الذي يتحول الى حالة غازية أو بخارية) الموجود في العينة ومن ثم ايجاد كتلته بطريقة مباشرة او غير مباشرة و يمكن عمل ذلك أما بوساطة عملية الحرق البسيطة(التسخين الى درجات حرارية عالية) أو معاملة العينة مع كواشف كيميائية تحول جميع أجزاء العينة إلى حالة متطايرة عدا المكون المراد تحليله .

يمكن اجراء التطاير بطريقتين :

① **طريقة التطاير المباشره :** تعتمد على إزاحة المكون المتطاير (المراد قياسه) والموجود في العينه في وسط مغلق ومن ثم امتصاصه في وسط مناسب وايجاد كتلته حسب العلاقه التاليه :

كتلة المكون المتطاير = كتلة الوسط بعد الامتصاص – كتلة الوسط قبل الامتصاص

فمثلاً يمكن تعيين النسبة المئوية لماء التبلور في ملح كلوريد الباريوم المائي $BaCl_2.2H_2O$ وذلك بتسخين كتلة معلومة من العينة في وسط مغلق ومن ثم امتصاص بخار الماء المتطاير في وسط مناسب ثم ايجاد كتلته حسب العلاقه اعلاه .

$$BaCl_2.2H_2O \xrightarrow{\text{تسخين}} BaCl_2 + 2H_2O\uparrow$$

و كمثال آخر يمكن تحليل محتوى ثنائي أوكسيد الكربون في عينة من كاربونات الكالسيوم $CaCO_3$ وزنيا وذلك بمفاعلة العينة مع حامض الهيدروكلوريك :

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$$

وبعد ذلك يتم امتصاص غاز CO_2 المتطاير بوسطٍ مناسب(مثل قطعة من الاسبستوس المشبعة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم)بعد إمرار الغاز المتحررعلى مادة مجففة(ساحبة للرطوبة)لإزالة الرطوبة ثم إيجاد كتلة CO_2 من الزيادة الحاصلة في كتلة الوسط الماص .

② **طريقة التطاير الغير المباشره :** تعتمد على ازاحة المكون المتطاير (المراد قياسه) والموجود في العينه في وسط مفتوح وايجاد كتلته حسب العلاقه التاليه :

كتلة المكون المتطاير = كتلة العينه قبل التسخين – كتلة العينه بعد التسخين

فمثلاً يمكن تعيين النسبة المئوية لماء التبلور في ملح كلوريد الباريوم المائي $BaCl_2.2H_2O$ وذلك بتسخين كتلة معلومة من العينة في وسط مفتوح ثم ايجاد كتلته حسب العلاقه اعلاه .

ملاحظه :

① يجب كتابة معادلة بسيطة متوازنة تربط بين العنصر ومركبه المتطاير حسب المعطى في السؤال

② يمكن ايجاد النسبه المئويه لمكون معين (سواء كان مركب او عنصر) كمايلي : (يجب ان تكون الوحدات الوزنيه متجانسه)

$$\% \text{المكون} = \frac{m_{\text{المكون}}}{m_{\text{العينه}}} \times 100\,\%$$

③ يمكن ايجاد كتلة اى عنصر في عينه معلومه الكتله باستخدام العلاقه ادناه بعد ايجاد كتلة المكون (المركب) بالغرام لأن الكتله الموليه بوحدة g / mol :

$$\frac{m_{\text{العنصر}}}{M_{\text{العنصر}}} = \frac{m_{\text{المركب}}}{M_{\text{المركب}}}$$

تمرين (6 - 2) : تم تحليل سبيكة النيكروم(سبيكة مكونة من عنصرين اساسيين هما النيكل والكروم اضافة الى كمية قليلة جداً من الكاربون)وزنياً بطريقة التطاير وذلك بحرق 1.4 g منها بوجود الاوكسجين .وقد وجد ان كتلة غاز ثنائي اوكسيد الكاربون المتحرر الذي تم جمعه بعد انتهاء عملية الحرق كانت تساوي 2.2mg احسب النسبة المئوية لعنصر الكاربون في السبيكة ؟

الحل /

$$\frac{m_C}{M_C} = \frac{m_{CO_2}}{M_{CO_2}} \Rightarrow \frac{m_C}{12} = \frac{2.2}{44} \Rightarrow m_C = 0.6\ mg \xrightarrow{\div 1000} 0.0006\ g$$

$$\% C = \frac{m_C}{m_{\text{العينه}}} \times 100\,\% \Rightarrow \% C = \frac{0.0006}{1.4} \times 100\,\% \Rightarrow \% C = 0.043\,\%$$

سؤال (6 - 7): عند حرق 5.7 mg من مركب عضوي نتج 14.4 mg من غاز ثنائي اوكسيد الكاربون و 2.5 mg من بخار الماء احسب النسبة المئوية للكاربون و الهيدروجين في المركب ؟

الحل /

$$\frac{m_C}{M_C} = \frac{m_{CO_2}}{M_{CO_2}} \Rightarrow \frac{m_C}{12} = \frac{14.41}{44} \Rightarrow m_C = 3.94\ mg$$

$$\% C = \frac{m_C}{m_{\text{العينه}}} \times 100\,\% \Rightarrow \% C = \frac{3.94}{5.71} \times 100\,\% \Rightarrow \% C = 68.9\,\%$$

$$\frac{m_{H_2}}{M_{H_2}} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} \Rightarrow \frac{m_{H_2}}{2} = \frac{2.5}{18} \Rightarrow m_{H_2} = 0.28\ mg$$

$$\% H_2 = \frac{m_H}{m_{\text{العينه}}} \times 100\,\% \Rightarrow \% H_2 = \frac{0.28}{5.71} \times 100\,\% \Rightarrow \% H_2 = 4.9\,\%$$

طرائق الترسيب Precipitation Methods :

هي مجموعة من طرائق التحليل الوزني تعتمد على تحويل المكون المراد تقديره في العينة الى مركب نقي ومستقر كيميائيا ذو صيغة كيميائية معلومة قابلة للوزن عن طريق تفاعلات الترسيب .

تتضمن طرائق التحليل الوزني المعتمد على تفاعلات الترسيب عدد من الخطوات وهي :

① اذابة كتلة معلومة ومضبوطة(موزونه بدقه) من العينه بمذيب مناسب .

② ترسيب المكون (المراد تقديره) من محلول العينة على هيئة مركب شحيح الذوبان في الماء (راسب)وبصيغة كيميائية معلومة تدعى صيغة الراسب (الترسيب) وذلك بمفاعلته مع كاشف كيميائي مناسب يدعى العامل المرسب .

③ فصل وعزل الراسب المتكون بطريقة الترشيح .

④ غسل الراسب بمحلول غسيل مناسب لغرض التخلص الملوثات العالقة على سطحه وبشروط : ان لا تذيب الراسب وتساعد على ذوبانية الملوثات فقط ، عدم تكوين مركبات متطايره مع الراسب ، ان يكون سائل الغسل سهل التطاير .

⑤ تجفيف الراسب أي تحويل صيغة الترسيب (الصيغة الكيميائية للراسب المتكون) الى صيغة وزنية ملائمة و يتم ذلك بطريقتين :

أ) التسخين لدرجات حراره معتدله حيث تؤدي ارتفاع درجة الحرارة الى التخلص من الرطوبة الموجودة في الراسب فقط :

$$CaC_2O_4 . H_2O \text{ (صيغة الراسب) } \xrightarrow{\text{تسخين الى } 130\ ^{\circ}C} CaC_2O_4 \text{ (صيغه وزنيه) } + H_2O\uparrow$$

ب) عملية الحرق أو التسخين لدرجات حراريه عاليه حيث تؤدي اضافة التخلص من الماء الموجود في الراسب الى تفكك الراسب :

$$CaC_2O_4 . H_2O \xrightarrow{\text{تسخين الى } 130\ ^{\circ}C} CaC_2O_4 + H_2O\uparrow \xrightarrow{\text{حرق عند } 400-490\ ^{\circ}C} CaCO_3 + CO\uparrow \xrightarrow{\text{حرق عند } 840\ ^{\circ}C} CaO + CO_2\uparrow$$

⑥ وزن الراسب وايجاد كتلته بشكل دقيق .

سؤال / ما هي العوامل التي تؤدي الى نجاح عملية التحليل الوزني والحصول على نتائج دقيقة بطريقة الترسيب ؟

① ان يكون الراسب المتكون ذو قابلية ذوبان قليلة . لضمان عدم حصول خسارة للمكون المراد تقديرة عند جمعه بعملية الترشيح

② ان يتمتع الراسب بصفات فيزيائية مناسبة تمكن من فصله عن محلول الترسيب بشكل كمي ومن ثم غسله للتخلص من الملوثات

③يجب ان تكون هناك امكانية لتحويل الراسب الى مادة نقية وذات صيغة كيميائية معلومة وثابتة .

سؤال / ماهي الصفات الفيزيائيه التي يجب ان تتمتع بها دقائق الر اسب ؟

ان يكون الراسب بلوريا ودقائقه ذات حجم كبير نسبيا لانها اقل عرضة للتلوث ولا تمر من خلال ورق الترشيح ولا تتاثر بعملية غسل الراسب .

قابلية فصل الراسب المتكون بالترشيح ونقاوته :

تعتمد عملية فصل الراسب عن محلول الراسب على حجم دقائق الراسب فالراسب اذا كانت دقائقه كبيرة يمكن ان تفصل بسهوله وبسرعة اما اذا كانت دقائقه صغيرة فيحتاج لفصلها استخدام اوساط ترشيح ذات مسامات صغيرة لفصل الراسب الامر الذي يؤدي الى صعوبة وبطئ في عملية الترسيب كما ان دقائق الراسب ذات الحجم الكبير تكون اقل عرضة للتلوث من محيط الراسب .

العوامل المؤثرة على حجم دقائق الراسب :

①طبيعة الراسب وتركيبه الكيميائي : فبعض المواد تميل الى تكوين راسب بلوري مثل $BaSO_4$ بينما $AgCl$ لا ، تحت نفس الظروف

② ذوبانية الراسب : فالرواسب ذات الذوبانية العالية نسبيا في محيط الترسيب تميل الى تكوين رواسب بلورية والعكس صحيح

③درجة الحرارة : اجراء عملية الترسيب في درجات الحرارة العالية يؤدي الى تكوين رواسب متبلورة بسبب زيادة ذوبانية معظم الرواسب اثناء عملية الترسيب ويعني ذلك بطئ الترسيب واتاحة الوقت اللازم لبناء بلورات

④تركيز المواد التي تشترك في عملية الترسيب : يفضل اجراء الترسيب في محاليل مخففة مع اضافة محلول العامل المرسب ببطء والتحريك المستمر لمحلول الترسيب لاتاحة الوقت الكافي لبناء بلورات الراسب والحصول على راسب متبلور

التركيب الكيميائي للراسب والحسابات في التحليل الكمي الوزني :

ان الخطوة النهائية في عملية التحليل الوزني بطريقة الترسيب هي عملية وزن الراسب (صيغة الترسيب) بشكل دقيق وهي في الواقع لاتمثل الكتلة النهائية للمكون المراد تقديره بل لمادة اخرى تحوي هذا المكون في تركيبها تعرف ب (الصيغه الوزنيه)

مثل :

$$\underset{\text{(عامل مرسب)}}{Ba^{2+} + SO_4^{2-}} \longrightarrow \underset{\text{(صيغة ترسيب)}}{BaSO_4} \xrightarrow{\text{فصل وتجفيف}} \underset{\text{(صيغه وزنية)}}{BaSO_4}$$

$$\underset{\text{(عامل مرسب)}}{Ca^{2+} + C_2O_4^{-2}} \longrightarrow \underset{\text{(صيغة ترسيب)}}{CaC_2O_4} \xrightarrow{\text{فصل وحرق}} \underset{\text{(صيغه وزنية)}}{CaO} + CO + CO_2$$

ملاحظه : المقصود بصيغة الترسيب : هي صيغة المركب الناتج بعد ترسيب المكون المراد تقديره بعامل مرسب مناسب أما المقصود بالصيغة الوزنية : فهي صيغة المركب (الذي يحتوي على المكون المراد تقديره) والناتج بعد عملية الفصل او التجفيف او الحرق لصيغة الترسيب . ومن الممكن ان تكون صيغة الترسيب هي نفسها الصيغ الوزنيه احيانا.

يمكن ايجاد كتلة المكون اذا علمنا كتلة الصيغ الوزنيه حسب العلاقه :

$$\frac{m_{\text{المكون}}}{m_{\text{الصيغه الوزنيه}}} = \frac{M_{\text{المكون}}}{M_{\text{الصيغه الوزنيه}}}$$

وتدعى النسبه بين الكتله الموليه للمكون الى الكتله الموليه للصيغه الوزنيه بالمعامل الوزني (gravimetric factor) G_f على شرط ان تحتوي كلتا الصيغتين على نفس العدد من ذرات العنصر أو جزيئات المكون المراد تقديره (وهو خالي من الوحدات) :

$$G_f = \frac{a}{b} \times \frac{M_{\text{المكون}}}{M_{\text{الوزنيه الصيغه}}}$$

حيث a,b اصغر الاعداد التي تجعل كلا الصيغتان تحويان نفس العدد من ذرات المكون المراد تقديره .

وعليه يمكن ايجاد كتلة المكون حسب العلاقه :

$$m_{\text{المكون}} = G_f \times m_{\text{الصيغه الوزنيه}}$$

ثم يمكن ايجاد النسبه المئويه للمكون كما مر بنا سابقاً في التطاير :

$$\%\ \text{المكون} = \frac{G_f \times m_{\text{الصيغه الوزنيه}}}{m_{\text{العينه}}} \times 100\ \%$$

أو

$$\%\ \text{المكون} = \frac{m_{\text{المكون}}}{m_{\text{العينه}}} \times 100\ \%$$

تمرين (6 - 3) : أكمل الجدول الاتي :

المكون المراد تقديره	الصيغه الوزنيه	المعامل الوزني G_f
I	AgI	$G_f = \frac{1}{1} \times \frac{M_I}{M_{AgI}} \Rightarrow G_f = \frac{127}{235} = 0.54$
Ni	$Ni(C_4H_7N_2O_2)_2$	$G_f = \frac{1}{1} \times \frac{M_{Ni}}{M_{Ni(C_4H_7N_2O_2)_2}} \Rightarrow G_f = \frac{587}{288.7} = 0.203$
Fe_3O_4	Fe_2O_3	$G_f = \frac{2}{3} \times \frac{M_{Fe_3O_4}}{M_{Fe_2O_3}} \Rightarrow G_f = \frac{2}{3} \times \frac{231.5}{159.7} = 0.967$
MgI_2	AgI	$G_f = \frac{1}{2} \times \frac{M_{MgI_2}}{M_{AgI}} \Rightarrow G_f = \frac{1}{2} \times \frac{278}{235} = 0.592$
$NH_4Al(SO_4)_2$	Al_2O_3	$G_f = \frac{2}{1} \times \frac{M_{NH_4Al(SO_4)_2}}{M_{Al_2O_3}} \Rightarrow G_f = \frac{473.3}{102} = 4.647$

تمرين (6 - 4) : احسب المعامل الوزني للحديد (M = 56 g/mole) في Fe_2O_3 (M =160 g/mole) ؟

$$G_f = \frac{2}{1} \times \frac{M_{Fe}}{M_{Fe_2O_3}} \Rightarrow G_f = \frac{2}{1} \times \frac{56}{160} \Rightarrow G_f = 0.7$$

سؤال (اثرائي): احسب المعامل الوزني في كل مما ياتي :

الماده المراد تقديرها	الصيغه الوزنيه	المعامل الوزني G_f
$MgCl_2$	AgCl	$G_f = \frac{1}{2} \times \frac{M_{MgCl2}}{M_{AgCl}} \Rightarrow G_f = \frac{95.3}{143.5} = 0.332$
Cr	Ag_2CrO_4	$G_f = \frac{1}{1} \times \frac{M_{Cr}}{M_{Ag2CrO4}} \Rightarrow G_f = \frac{52}{332} = 0.157$
Pb_3O_4	PbO_2	$G_f = \frac{1}{3} \times \frac{M_{Pb3O4}}{M_{PbO2}} \Rightarrow G_f = \frac{685}{239} = 0.955$
K_2SO_4	$(C_6H_5)_4BK$	$G_f = \frac{1}{2} \times \frac{M_{K2SO4}}{M_{(C6H5)4BK}} \Rightarrow G_f = \frac{174}{357.8} = 0.234$

سؤال (6 - 13): احسب المعامل الوزني ل $Na_5P_3O_{10}$ (M = 368 g/mole) في $Mg_2P_2O_7$ (M= 222 g/mole) ؟

الحل /

$$G_f = \frac{2}{3} \times \frac{M_{Na5P3O10}}{M_{Mg2P2O7}} \Rightarrow G_f = \frac{2}{3} \times \frac{368}{222} \Rightarrow G_f = 1.105$$

تمرين (6 - 5) : تمت معاملة 120 mg من مركب عضوي مع حامض النتريك، ثم اضيف الى محلول النموذج الناتج كمية من نترات الفضة لترسيب محتوى المركب من الكلور كميا على هيئة كلوريد الفضة .احسب النسبة المئوية للكلور Cl (M = 35.5 g/mole) في المركب اذا علمت ان كتلة كلوريد الفضة المترسبة بلغت 153 mg ؟

الحل /

$$G_f = \frac{1}{1} \times \frac{M_{Cl}}{M_{AgCl}} \Rightarrow G_f = \frac{1}{1} \times \frac{35.5}{143.5} = 0.247$$

$$m_{Cl} = G_f \times m_{AgCl} \Rightarrow m_{Cl} = 0.247 \times 153 \Rightarrow m_{Cl} = 37.79 \quad mg$$

$$\% \ Cl = \frac{m_{Cl}}{m_{\text{العينة}}} \times 100\,\% \Rightarrow \% \ Cl = \frac{37.79}{120} \times 100\,\% \Rightarrow \% \ Cl = 31.5\,\%$$

تمرين (6 - 6) : تم ترسيب محتوى الألمنيوم، الموجود في عينة كتلتها 0.764 g ، بعد إذابتها، على هيئة $Al_2O_3.xH_2O$ باستعمال زيادة من محلول الامونيا المائي NH_4OH وبعد فصل الراسب المتكون وغسله، ثم تجفيفه ليتحول إلى Al_2O_3 ، ① عين صيغة الترسيب والصيغة الوزنية في عملية التحليل هذه ② هل يمكن استعمال صيغة الترسيب كصيغة وزنية؟ ③احسب النسبة المئوية ل Al_2O_3 (M= 102 g/mole) في العينة إذا علمت أن الكتلة النهائية للصيغة الوزنية التي تم الحصول عليها كان 0.127 g ④ احسب النسبة المئوية للالمنيوم في العينة (M= 27 g/mole) .

الحل /

① صيغة الترسيب هي $Al_2O_3.xH_2O$ أما الصيغة الوزنية فهي Al_2O_3

② كلا لايمكن لانها صيغة مجهولة التركيب الكيميائي الدقيق حيث ان عدد جزيئات ماء التبلور فيها غير معلومة على وجه الدقة

③

$$\% \ Al_2O_3 = \frac{m_{Al_2O_3}}{m_{\text{العينة}}} \times 100\,\% \Rightarrow \% \ Al_2O_3 = \frac{0.127}{0.764} \times 100\,\% \Rightarrow \% \ Al_2O_3 = 16.62\,\%$$

④

$$G_f = \frac{a}{b} \times \frac{M_{Al}}{M_{Al_2O_3}} \Rightarrow G_f = \frac{2}{1} \times \frac{27}{102} \Rightarrow G_f = 0.53$$

$$\% \ Al = \frac{G_f \times m_{Al_2O_3}}{m_{\text{العينة}}} \times 100\,\% \Rightarrow \% \ Al = \frac{0.53 \times 0.127}{0.764} \times 100\,\% \Rightarrow Al = 8.8 \ \%$$

سؤال (6 - 6): كم هو عدد غرامات يودات البوتاسيوم KIO_3 اللازمة لترسيب 1.67 g من يودات الرصاص $Pb(IO_3)_2$ ؟

الحل /

$$G_f = \frac{2}{1} \times \frac{M_{KIO3}}{M_{Pb(IO3)2}} \Rightarrow G_f = \frac{2}{1} \times \frac{214}{557} \Rightarrow G_f = 0.768$$

$$m_{KIO3} = G_f \times m_{Pb(IO3)2} \Rightarrow m_{KIO3} = 0.768 \times 1.67 \Rightarrow m_{KIO3} = 1.283 \ g$$

سؤال (6 - 16): تم تحليل احد هاليدات الباريوم $Bax_2.2H_2O$ حيث ان (x) تعني هالوجين بطريقة وزنية وذلك بأذابة 0.266 g من هذا الملح في 200 mL من الماء واضافة كمية زائدة من حامض الكبريتيك H_2SO_4 لاتمام ترسيب الباريوم Ba (M= 137 g/mole) على هيئة كبريتات الباريوم $BaSO_4$ (M= 233 g/mole) فاذا علمت ان كتلة الراسب الناتجة كانت تساوي 0.254 g مانوع الهالوجين الذي تمثله x في ملح الباريوم ؟

$$Bax_{2(aq)} + H_2SO_{4(aq)} \longrightarrow BaSO_{4(s)} + 2H^+_{(aq)} + 2x_{(aq)}$$

الحل /

يمكن استخدام العلاقه المذكوره سابقاً مع تغيير طفيف :

$$\frac{m_{\text{العينه}}}{M_{\text{العينه}}} = \frac{m_{\text{المركب}}}{M_{\text{المركب}}} \Rightarrow \frac{0.266}{M_{\text{العينه}}} = \frac{0.254}{233} \Rightarrow M_{\text{العينه}} = 244 \quad g/mol$$

$$M_{Bax_2.2H_2O} = (1\times M_{Ba}) + (2\times M_x) + (4\times M_H) + (2\times M_O)$$

$$244 = (1\times137) + (2\times M_x) + (4\times1) + (2\times16) \Rightarrow M_x = 35.5 \quad g/mol \xrightarrow{\text{من جداول الكتل المولية}} x = Cl$$

سؤال (6 - 17): عند اذابة *0.5 g* من ملح غير نقي ليوديد الصوديوم *NaI (M= 150 g/mole)* في الماء واضافة زيادة من محلول نترات الفضة $AgNO_3$ لترسيب ايون اليوديد بشكل تام، تم الحصول على *0.744g* من يوديد الفضة AgI *(M= 235 g/mole)* . احسب النسبة المئوية ليوديد الصوديوم في الملح غير النقي ؟

الحل /

$$G_f = \frac{1}{1} \times \frac{M_{NaI}}{M_{AgI}} \Rightarrow G_f = \frac{1}{1} \times \frac{150}{235} \Rightarrow G_f = 0.638$$

$$m_{NaI} = G_f \times m_{AgI} \Rightarrow m_{NaI} = 0.638 \times 0.744 \Rightarrow m_{NaI} = 0.475 \ g$$

$$\% \ NaI = \frac{m_{NaI}}{m_{\text{العينه}}} \times 100\,\% \Rightarrow \% \ NaI = \frac{0.475}{0.5} \times 100\,\% \Rightarrow \% \ NaI = 95\,\%$$

التحليل الحجمي Volumetric Analysis :

تعتمد على قياس الحجم الذي يستهلك من محلول لكاشف كيميائي ذي تركيز معلوم بدقة (المحلول القياسي) عند تفاعله كميا مع حجم معلوم من محلول المكون المراد تقديره (ذو تركيز مجهول) ومن ثم يحسب تركيز المحلول المجهول بدقة بأستخدام قانون التخفيف .

يعرف المحلول القياسي على انه : ذلك المحلول الذي يحوي حجماً معيناً منه على كمية محددة ومعلومة من الكاشف(عدد غرامات مكافئة أو عدد مولات و عدد غرامات.... الخ .)

وبعد إكمال عملية التحليل الحجمي، يمكن حساب كمية المكون المراد تقديره من معرفة حجم المحلول القياسي المستهلك في التفاعل وحسب قوانين التكافؤ الكيميائي.

سؤال / ماهي انواع المحاليل القياسيه وكيف يمكن الحصول عليها ؟

ج /① المحلول القياسي الاولي : يمكن الحصول عليه عن طريق التحضير المباشر للمحلول وذلك بإذابة كتلة معلومة من مادة قياسية في حجم معلوم من المذيب(عادة ما يستعمل الماء المقطر كمذيب).

② المحلول القياسي الثانوي : يمكن الحصول عليه بعملية المعايرة أو التسحيح (عملية تعيين تركيز محلول مجهول بشكل مضبوط عن طريق القياس الدقيق للحجم المستهلك منه والذي يتفاعل كميا مع كمية معلومة من مادة قياسية)

سؤال / ماهي الشروط الواجب توفرها في المحاليل القياسيه ؟

ج /① يجب أن تكون ذات نقاوة عالية.

② يجب أن لا تتفاعل أو تمتص مكونات الهواء الجوي(الرطوبة أو الاوكسجين أو ثنائي اوكسيد الكاربون)ولا تتأثر بالضوء.

③ يفضل أن يكون لها كتلة مكافئة عالية لتقليل الخطأ الذي قد ينتج في أثناء عملية الوزن اللازمة لتحضير المحلول.

④ يجب أن تكون قابلة للذوبان في المذيب المستعمل في عملية التحليل(غالبا ما يكون الماء المقطر).

⑤ يفضل أن لا تكون سامة.

⑥ يفضل أن تكون رخيصة الثمن ومتوفرة.

عملية التسحيح Titration :

عملية تعيين تركيز محلول مجهول بشكل مضبوط عن طريق القياس الدقيق للحجم المستهلك من محلول قياسي والذي يتفاعل كميا مع حجم معلوم من المادة المجهوله (أو بالعكس أي عن طريق القياس الدقيق للحجم المستهلك من المحلول المجهول والذي يتفاعل كمياً مع حجم معلوم من ماده قياسيه) وتتم هذه العملية بالإضافة التدريجية للمحلول القياسي من السحاحه Burete (انبوبة زجاجية مدرجة يوجد اسفلها صنبور) الى حجم معلوم من المحلول المجهول (يحتوي المكون المراد تقديره) الموجود في دورق مخروطي بالاضافه الى الدليل وتستمر الاضافه لحين اكتمال التفاعل بينهما ويتم ملاحظة ذلك من خلال تغير لون الدليل حيث تسمى نظرياً بنقطة التكافؤ وعملياً بنقطة نهاية التفاعل والفرق بينهما يسمى بخطأ التسحيح ، ومن ثم يحسب تركيز المحلول المجهول بدقه كمايلي :

كمية الماده المجهوله = كمية الماده المعلومه (القياسيه)

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$ (بالتركيز المولاري)

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$ (بالتركيز النورمالي)

M_1,N_1 = تركيز المحلول القياسي (معلوم مسبقاً)

V_1 = الحجم النازل من السحاحه

M_2,N_2 = تركيز المحلول المجهول (يحسب من العلاقه اعلاه)

V_2 = حجم المحلول المجهول (معلوم في الدورق)

الدلائل : مواد كيميائية لاتشترك عادة في تفاعل التسحيح بل يتغير لونها أو إحدى صفاتها الفيزيائية بشكل واضح عند نقطة التكافؤ النظرية أو بالقرب منها .

سؤال / ماهي نقطة التكافؤ وماهي نقطة نهاية التفاعل والفرق بينهما ؟

سؤال / ماهي الشروط الواجب توفرها في التفاعلات الكيميائيه المستخدمه في التسحيح ؟

ج / ① أن يكون بسيطاً ويمكن التعبير عنه بمعادلة كيميائية موزونة تمثل تفاعل المكون المراد تقديره كميا مع الكاشف القياسي.

② أن يتجه التفاعل باتجاه واحد (تفاعل غير انعكاسي).

③ أن يحدث التفاعل من الناحية العملية بشكل أني(تفاعل سريع جدا)، و يمكن إضافة عامل مساعد لزيادة سرعة التفاعل.

④ أن تتوفر وسيلة لتعيين نقطة نهاية التفاعل من الناحية العملية، عن طريق حصول تغير ملحوظ في إحدى صفات المحلول .

سؤال / ماهي انواع التفاعلات الكيميائيه التي يمكن استخدامها بنجاح في عملية التسحيح ؟

① تفاعلات الحوامض والقواعد (تفاعلات التعادل) : يتضمن هذا النوع تسحيح محلول لقاعدة قوية مقابل محلول قياسي لحامض قوي أو بالعكس حيث يتحد ايون الهيدروجين مع ايون الهيدروكسيد لتكوين الماء.

② تفاعلات التأكسد و الاختزال : يتضمن هذا النوع التفاعلات التي يحدث فيها تغير للأعداد التاكسدية للمواد المشتركة فيها .

③ تفاعلات الترسيب : يتضمن اتحاد الايونات (عدا H^+, OH^-) لتكوين رواسب بسيطة مثل : $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$

④ تفاعلات تكوين معقد :يتضمن هذا النوع اتحاد أيونات (عدا H^+, OH^-) لتكوين مركبات معقدة(يتضمن تكوين آصرة تناسقية)ذائبة في المحلول ولكنها قليلة التفكك مثل التفاعل الاتي: $2CN^- + Ag^+ \rightarrow [Ag(CN)_2]^-$.

طرائق التعبير عن تراكيز المحاليل المستعملة في عمليات التسحيح :

التركيز المولاري (M) : هو عدد المولات المذابه في لتر واحد من المحلول أي ان المحلول ذو تركيز واحد مولاري هو ذلك المحلول الذي يحوي لتر منه على مول واحد من المذاب :

$$M = \frac{n_{mol}}{V_L} = \frac{n_{mmol}}{V_{mL}} \quad ; \quad n = \frac{m_g}{M_{g/mol}}\ mol \Rightarrow M = \frac{\frac{m_g}{M_{g/mol}}}{V_L} \Rightarrow m = M\ V\ M$$

n : عدد المولات

M : الكتله الموليه لأي ماده وتساوي المجموع الجبري للكتل الذرية للذرات التي تكون تلك المادة وهي كمية ثابتة ، أو هي عدد الغرامات التي يحتويها مول واحد من الماده .

التركيز العياري(النورمالي) (N) : هو عدد المكافئات الغراميه المذابه في لتر واحد من المحلول أي ان المحلول ذو تركيز واحد نورمالي هو ذلك المحلول الذي يحوي لتر منه على مكافيء غرامي واحد من المذاب :

$$N = \frac{Eq_{eq}}{V_L} = \frac{Eq_{meq}}{V_{mL}} \quad ; \quad Eq = \frac{m_g}{EM_{g/eq}}\ eq \Rightarrow N = \frac{\frac{m_g}{EM_{g/eq}}}{V_L} \Rightarrow m = N\ V\ EM$$

Eq : عدد المكافئات الغراميه Equivalent

EM : الكتله المكافئه : كتلة المادة التي تنتج او تستهلك مولاً واحداً من المكون الفعال η (الذي يشترك في التفاعل)وهي كمية غير ثابتة وقد تتغير مع تغير نوع التفاعل الكيميائي الذي تشترك فيه المادة ، أو هي كتلة الماده التي تكافيء مول واحد من ذرات H_2 أو O_2 أو مجاميع OH^- القابله للابدال (الاشتراك) في التفاعل) 1.008 g من H_2 أو 8.000 g من O_2 أو 17.008 g من OH^-) ويرتبط التركيز المولاري مع النورمالي بالعلاقه التاليه : $N = \eta \times M$

وترتبط الكتله الموليه مع الكتله المكافئه بالعلاقه الاتيه : g/eq $\quad EM = \dfrac{M}{\eta}$

η (ايتا) : عدد مولات الجزء الفعال من الماده التي تشترك في التفاعل وتكون قيمته ≥ 1

مثال (6 - 7) : عند استعمال حامض الكبريتيك في تفاعلات التعادل تكون قيمة $\eta = 2$ eq/mol .احسب عيارية محلول هذا الحامض تركيزه mol/L 0.231 ؟

الحل /

$$N = \eta \times M \quad \Rightarrow \quad N = 2 \times 0.231 \quad \Rightarrow \quad 0.46 \ \text{eq/L}$$

حساب الكتلة المكافئه EM :

تختلف طريقة حساب الكتله المكافئه لاي مركب تبعاً لنوع التفاعل الذي يشترك فيه بسبب اختلاف قيمة ايتا (η) في كل مره ، أي اننا نستخدم نفس المعادله اعلاه في جميع التفاعلات مع الاخذ بنظر الاعتبار تغير قيمة ايتا (η) تبعاً لكل نوع من هذه التفاعلات وكمايلي :

نوع التفاعل	قيمة ايتا (η) تمثل :
تعادل / حامض + قاعده	عدد **ذرات** H^+ أو **مجاميع** OH المتاينه (فعلاً) من الحامض أو القاعده
تعادل / ملح + حامض أو قاعده	عدد **مولات** الجزء الفعال (OH^-,H^+) من الحامض أو القاعده المتفاعله مع الملح
ترسيب	عدد **(ذرات)** الايونات الموجبه × تكافؤها
تكوين معقد	عدد **المزدوجات** الالكترونيه الموهوبه من الليكندات أو المكتسبة من الفلز المركزي
تاكسد واختزال	عدد **الالكترونات** المفقوده أو المكتسبه

اثرائي : احسب الكتله الموليه M وايتا η والكتله المكافئه EM لكل من المواد المبينه ادناه :

① $AgNO_3$ بتفاعل الترسيب الاتي : $Ag^+_{(aq)} + Br^-_{(aq)} \rightarrow AgBr_{(s)}$ ؟

ج / $EM = \dfrac{170}{1} = 170$ g/eq $\Leftarrow$ $\eta = (+1\times1) = 1$ eq/mol $\Leftarrow$ $M = 170$ g/mol

② BaCl بتفاعل الترسيب الاتي : $Ba^{+2}_{(aq)} + SO_4^{-2}{}_{(aq)} \rightarrow BaSO^{-4}$ ؟

ج / $EM = \dfrac{208}{2} = 104$ g/eq $\Leftarrow$ $\eta = (+2\times1) = 2$ eq/mol $\Leftarrow$ $M = 208$ g/mol

③ $Fe_2(SO)_4$ بتفاعل الترسيب ؟ $Fe_2(SO_4)_{3(aq)} + Pb^{+2}_{(aq)} \rightarrow 3PbSO_{4(S)} + Fe^{+3}_{(aq)}$

ج / $EM = \frac{400}{6} = 66.7\ g/eq$ ⇨ $\eta = (+3\times2) = 1\ eq/mol$ ⇨ $M = 400\ g/mol$

④ Na_2CO_3 بتفاعل تعادل (حامض + قاعدة) الاتي : ؟ $Na_2CO_3 + 2H^+_{(aq)} \rightarrow 2Na^+_{(aq)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(l)}$

ج / $EM = \frac{106}{2} = 53\ g/eq$ ⇨ $\eta = (2H^+) = 2\ eq/mol$ ⇨ $M = 106\ g/mol$

⑤ BaI_2 بتفاعل تكوين معقد الاتي : ؟ $2BaI_2 + Hg^{2+}_{(aq)} \rightarrow HgI_4^{-2}{}_{(aq)} + Ba^{2+}(aq)$

ج / $EM = \frac{391}{2} = 195.5\ g/eq$ ⇨ $\eta = (2\times1) = 2\ eq/mol$ ⇨ $M = 391\ g/mol$

⑥ $Na_2S_2O_3$ بتفاعل تأكسد واختزال الاتي : ؟ $2S_2O_3^{-2}{}_{(aq)} \rightarrow S_4O_6^{-2}{}_{(aq)}$

ج / $EM = \frac{158}{1} = 158\ g/eq$ ⇨ $\eta = (1e^-) = 1\ eq/mol$ ⇨ $M = 158\ g/mol$

(كل ذرة S اكتسبت $\frac{1}{2}e^-$ وبما ان هناك ذرتين في المركب ⇦ $\eta = 1$)

إثرائي : توفر لديك محلول لايون الكبريتات SO_4^{-2} تركيزه 0.1 M كم ستكون عيارية عند استعماله في التفاعلات الاتية:

① $Pb^{2+}{}_{(aq)} + SO_2^{-4}{}_{(aq)} \rightleftharpoons PbSO_{4(s)}$

ج / بما ان الناتج ماده صلبه (s) فالتفاعل هو تفاعل ترسيب : ⇦ $\eta = 2$

$N = \eta \times M$ ⇨ $N = 2 \times 0.1$ ⇨ $0.2\ eq/L$

② $HCl_{(aq)} + SO_4^{-2}{}_{(aq)} \rightleftharpoons HSO_4^-{}_{(aq)} + Cl^-{}_{(aq)}$

ج / التفاعل هو نوع تعادل حامض – قاعدة : ⇦ $\eta = 1$

$N = \eta \times M$ ⇨ $N = 1 \times 0.1$ ⇨ $0.1\ eq/L$

③ $SO^{2-}{}_{(aq)} + 4H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SO_{3(aq)} + 5H_2O_{(l)}$

ج / التفاعل هو أكسدة واختزال : ⇦ $\eta = 2$

$N = \eta \times M$ ⇨ $N = 2 \times 0.1$ ⇨ $0.2\ eq/L$

سؤال (6 - 19): احسب الكتلة المكافئة وعيارية محلول تركيزه 6.0M من حامض الفسفوريك H_3PO_4 (M= 98 g/mole) عند اشتراك تلك المادة في التفاعلات الاتية :

① $H_3PO_{4(aq)} + 3OH^-{}_{(aq)} \rightleftharpoons PO^{3-}{}_{4(aq)} + 3H_2O_{(l)}$

ج / تفاعل تعادل وعدد الذرات المتأينه من الحامض هو 3 ⇦ $\eta = 3$

$EM = \frac{M}{\eta}$ ⇨ $EM = \frac{98}{3}$ ⇨ $EM = 32.7\ g/eq$: $N = \eta \times M$ ⇨ $N = 3 \times 6.0$ ⇨ $18\ eq/L$

② $H_3PO_{4(aq)} + 2NH_{3(aq)} \rightleftharpoons HPO^{2-}{}_{4(aq)} + 2NH_{4(aq)}$

ج / تفاعل تعادل وعدد الذرات المتأينه من الحامض هو 2 ⇦ $\eta = 2$

$EM = \frac{M}{\eta}$ ⇨ $EM = \frac{98}{2}$ ⇨ $EM = 49\ g/eq$: $N = \eta \times M$ ⇨ $N = 2 \times 6.0$ ⇨ $12\ eq/L$

③ $H_3PO_{4(aq)} + F^-{}_{(aq)} \rightleftharpoons H_2PO_{4(aq)} + HF_{(aq)}$

ج / تفاعل تعادل وعدد الذرات المتأينه من الحامض هو 1 ⇦ $\eta = 1$

$EM = \frac{M}{\eta}$ ⇨ $EM = \frac{98}{1}$ ⇨ $EM = 98\ g/eq$: $N = \eta \times M$ ⇨ $N = 1 \times 6.0$ ⇨ $6\ eq/L$

سؤال (6 - 5): اكمل الفراغات الاتية :

1 – أيون Cr^{+3} يصنف ضمن الايونات الموجبة للمجموعة .... ويترسب باضافة .... بوجود ....

2 – العامل المرسب للايونات في المجموعة الرابعة هو .... بوجود العوامل المساعدة .... و ....

3 – محلول $Al_2(SO_4)_3$ عياريته 0.3 N فأن مولاريته ....

4 – محلول من مركب مولاريته 0.2 M وعياريته 1 eq/L فأن قيمة η للمركب ....

5 – عند حرق 5.7 g من مركب عضوي هايدروكاربوني ينتج من احتراقه التام 15.675 g من غاز CO_2 فان النسبة المئوية للهيدروجين في المركب تساوي .... ؟

الحل /

1 – الثالثة A ، كلوريد الامونيوم ، هيدروكسيد الامونيوم

2 – كاربونات الامونيوم ، كلوريد الامونيوم ، هيدروكسيد الامونيوم

3 – الايتا لمحلول $Al_2(SO_4)_3$ هي 6 (عدد ذرات الفلز × تكافؤه)

$$N = \eta \times M \quad ⇨ \quad M = \frac{N}{\eta} \quad ⇨ \quad M = \frac{0.3}{6} \quad ⇨ \quad M = 0.05$$

4 –

$$N = \eta \times M \quad ⇨ \quad \eta = \frac{N}{M} \quad ⇨ \quad M = \frac{1}{0.2} \quad ⇨ \quad \eta = 5$$

5 –

$$\frac{m_C}{M_C} = \frac{m_{CO_2}}{M_{CO_2}} \quad ⇨ \quad \frac{m_C}{12} = \frac{15.675}{44} \quad ⇨ \quad m_C = 4.275 \ g$$

$$\% C = \frac{m_C}{m_{\text{العينه}}} \times 100\,\% \quad ⇨ \quad \% C = \frac{4.275}{5.7} \times 100\,\% \quad ⇨ \quad \% C = 75\ \%$$

بما ان المركب هايدروكاربوني اي يتكون من الكاربون والهيدروجين فقط :

النسبة المئوية للهيدروجين $100\,\% - 75\,\% = 25\,\%$

الأدوات المستعملة في التحليل الحجمي :

① الدورق الحجمي : يستعمل لقياس حجم المحلول بشكل دقيق في أثناء عملية تحضيره.

② السحاحة : تستعمل لقياس حجم المحلول المستهلك في عملية التسحيح بدقة.

③ الماصة : تستعمل لقياس حجم معلوم ومضبوط من المحلول لغرض نقله من وعاء إلى وعاءٍ أخر.

حساب نتائج التحليل الحجمي :

قبل الشروع في كيفية اجراء الحسابات اللازمه لحساب نتائج التحليل الحجمي ينبغي لنا اولاً ان نفهم كيفية اجراء الجانب العملي من التحليل الحجمي بطريقة التسحيح والذي نعتمد على نتائجه في اجراء الحسابات.

فمثلاً لايجاد كتلة هيدروكسيد الباريوم $Ba(OH)_2$ في عينه (معينه) نتبع الخطوات التاليه :

① إذابة هذه العينة في الماء المقطر بشكل تام، ثم إكمال حجم المحلول الناتج الى 25 mL بالماء المقطر في دورق حجمي .

② نقل 20 mL من المحلول المحضر للعينة باستعمال ماصة إلى دورق مخروطي وإضافة بضع قطرات من محلول دليل المثيل الأحمر اليه.

③ بدء عملية تسحيح محلول هيدروكسيد الباريوم مقابل محلول حامض الهيدروكلوريك القياسي ذو تركيز 0.0981 M or N وذلك بالإضافة التدريجية لمحلول هذا الحامض، الموجود في سحاحة، إلى محلول العينة ، الموجود في الدورق المخروطي مع التحريك المستمر لمزج المحلولين بشكل جيد .وقد تطلب إضافة 22.41mL من محلول الحامض لحين تغير لون المحلول (لون الدليل المضاف اليه)من اللون الأصفر إلى اللون الأحمر (أي الوصول إلى نقطة نهاية التفاعل) .

④ الحسابات : عند نقطة نهاية التفاعل (نقطة التكافؤ العملية)، تتكافأ كمية المادة المجهولة(المطلوب قياسها)مع كمية المادة القياسية (المعلومه) أي ان : كمية المادة المجهولة = كمية المادة القياسية

أ) عند استخدام التركيز النورمالي :

عدد مكافئات المادة المجهولة Eq= عدد مكافئات المادة القياسية Eq

أو : عدد مللي مكافئات المادة المجهولة Meq= عدد ملي مكافئات المادة القياسية Meq

$$N_{HCl} \times V_{HCl} = N_{Ba(OH)_2} \times V_{Ba(OH)_2}$$

$$0.098 \times 22.4 = N_{Ba(OH)_2} \times 20 \Rightarrow N_{Ba(OH)_2} = 0.1097 \ meq/mL = 0.1097 \ eq/L$$

$$Ba(OH)_2 + 2HCl \rightarrow BaCl_2 + 2H_2O \Rightarrow \eta = 2$$

$$EM_{Ba(OH)_2} = \frac{M}{\eta} \Rightarrow EM_{Ba(OH)_2} = \frac{171}{2} \Rightarrow EM_{Ba(OH)_2} = 85.5 \ g/eq$$

$$m = N\,V\,EM \Rightarrow m = 0.1097 \times \frac{25}{1000} \times 85.5 \Rightarrow m = 0.235 \ g$$

ب) عند استخدام التركيز المولاري :

كتابة المعادله الكيميائيه الموزونه للتفاعل : $Ba(OH)_2 + 2HCl \rightarrow BaCl_2 + 2H_2O$

$$\frac{\text{عدد مولات الماده المجهوله}}{\text{عدد مولاتها في المعادله}} = \frac{\text{عدد مولات الماده المعلومه}}{\text{عدد مولاتها في المعادله}}$$

$$\frac{n_{HCl}}{2} = \frac{n_{Ba(OH)_2}}{1} \Rightarrow \frac{M_{HCl} \times V_{HCl}}{2} = \frac{M_{Ba(OH)_2} \times V_{Ba(OH)_2}}{1}$$

$$\frac{0.0981 \times 22.4}{2} = \frac{M_{Ba(OH)_2} \times 20}{1} \Rightarrow M_{Ba(OH)_2} = 0.055 \ mol/L$$

$$m = M\,V\,M \Rightarrow m = 0.055 \times \frac{25}{1000} \times 171 \Rightarrow m = 0.235 \ g$$

ملاحظه :

① عند استعمال التركيز المولاري في تحضير المحاليل المستعملة في عمليات التسحيح يتم الاعتماد على المعادلة الكيميائية (الموزونة) في تحديد الكميات المتكافئة من المحلول القياسي و محلول المكون المراد تقديره .ولكن عند استعمال التركيز العياري لنفس الغرض يمكن مباشرة تطبيق العلاقة الاتية عند نقطة نهاية التفاعل دون الحاجة لكتابة المعادلة الكيميائية الموزونة للتفاعل:

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

ولهذا السبب يفضل استخدام التركيزالعياري للتعبير عن تراكيز المحاليل المستعملة في عمليات التسحيح .

② يمكن اعتماد الترتيب التالي للتعبير عن عدد المكافئات الغراميه واستخدامه في الحل حسب معطيات السؤال المتوفره :

$$N = \frac{Eq}{V} \Rightarrow N \times V = Eq \Rightarrow \boxed{N \times V = \frac{m}{EM}} \text{ or } \boxed{N \times V = \frac{m \times \eta}{M}}$$

الحجم يجب ان يكون لتر (L) والكتله بالغرام (g)

تمرين (6 - 6) : ما الكتلة اللازمة من ثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ (M = 294 g/mole) لتحضير محلول بحجم 2L وتركيز 0.12N من هذا الكاشف ليستعمل كعامل مؤكسد بحسب التفاعل الآتي :

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6Fe^{2+} \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O + 6Fe^{3+}$$ ؟

الحل /

حساب η : من متابعة التغيرات في العدد التاكسدي نلاحظ ان Cr تغير عدده التأكسدي من +6 ← +3 أي بفارق $3e^-$ وبما ان هناك ذرتين من Cr تعاني اختزال ⇦ η = 6

$$N \times V = \frac{m \times \eta}{M} \Rightarrow 0.12 \times 2 = \frac{m \times 6}{294} \Rightarrow m = 11.7\ g$$

اثرائي : ما هي الكتلة اللازمة من هيدروكسيد الصوديوم NaOH لتحضير 500 mL من محلول تركيزه 0.2 M ؟

الحل /

$$m = M\,V\,M \Rightarrow m = 0.2 \times \frac{500}{1000} \times 40 \Rightarrow m = 4\ g$$

تمرين (6 - 7) : احسب كتلة المذاب الموجود في كل من المحاليل الاتية:

① 350 mL من 0.125 M من نترات الفضة ؟

ج / $$m = M\,V\,M \Rightarrow m = 0.125 \times \frac{350}{1000} \times 170 \Rightarrow m = 7.44\ g$$

② 250 mL من 0.1 N من محلول ملح البوراكس $Na_2B_4O_7.10H_2O$ (M = 381 g/mol) ويستعمل حسب المعادله :

$$B_4O_7^{-2} + 2H_3O^+ + 3H_2O \rightarrow 4H_3BO_3$$

ج / حساب η : نوع التفاعل هو تفاعل حامض مع ملح (تحلل مائي للملح) ، عدد مولات الجزء الفعال من الحامض والتي تتفاعل مع الملح هو 2 « η = 2

$N \times V = \frac{m\times\eta}{M}$ ⇨ $0.1 \times \frac{250}{1000} = \frac{m\times 2}{381}$ ⇨ $m = 4.76\ g$

تمرين (6 - 8) : تستعمل برمنكنات البوتاسيوم $KMnO_4$ في تفاعلات التاكسد والاختزال، فاذا تفاعلت تلك المادة في محيط متعادل كعامل مؤكسد لتنتج MnO_2 ما قيمة η لبرمنكنات البوتاسيوم ،وكم هي عيارية محلول تلك المادة الذي تركيزه المولاري يساوي 0.05 M ؟

الحل /

يعاني المنغنيز اختزال $3e^-$ عندما يتحول المركب $KMn^{+7}O_4$ الى المركب $Mn^{+4}O_2$ ⇦ $\eta = 3$

$N = \eta \times M$ ⇨ $N = 3 \times 0.05$ ⇨ $N = 0.15\ eq/L$

تمرين (6 - 9) : تم تقدير محتوى النيكل في عينة بعملية تسحيح تعتمد على التفاعل الاتي:

$$Ni^{2+} + 4CN^- \rightarrow Ni(CN)_4^{2-}$$

فاذا علمت ان 160 mg من العينه قد استهلكت في تسحيح 83.3 mL من محلول KCN القياسي بتركيز 0.137 N للوصول الى نقطة نهاية التفاعل . احسب النسبه المئويه لاوكسيد النيكل Ni_2O_3 (M=165 g/mol) في العينه ؟

الحل /

حساب η : نوع التفاعل هو تفاعل تكوين معقد تناسقي حيث نلاحظ ان كل ذرة Ni تستقبل اربعة مزدوجات الكترونيه (لارتباطها بأربعة ليكندات CN الاحادية المخلب) وبما ان عدد ذرات Ni في Ni_2O_3 هو 2 « $\eta = 2\times 4 = 8$

$N \times V = \frac{m\times\eta}{M}$ ⇨ $0.137 \times \frac{83.3}{1000} = \frac{m\times 8}{165}$ ⇨ $m_{Ni_2O_3} = 0.108\ g \xrightarrow{\times 1000} 108\ mg$

$\%\ Ni_2O_3 = \frac{m_{Ni_2O_3}}{m_{\text{العينه}}} \times 100\,\%$ ⇨ $\%\ Ni_2O_3 = \frac{108}{160} \times 100\,\%$ ⇨ $\%\ Ni_2O_3 = 67.5\,\%$

تمرين (6 - 10) : تمت معايرة 0.958 g من عينة تحوي حامض الخليك CH_3COOH (M=60 g/mol) بالتسحيح مع محلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي بتركيز 0.225 N فاذا علمت ان حجم محلول القاعدة المضاف من السحاحة اللازم للوصول الى نقطة نهاية التفاعل بلغ 33.6 mL احسب النسبة المئوية لحامض الخليك في العينة ؟

الحل /

حساب η : نوع التفاعل هو تفاعل تعادل وان عدد مولات الجزء الفعال من الحامض هو 1 « $\eta = 1$

عدد مكافئات Eq الحامض = عدد مكافئات Eq القاعدة

$N \times V = \frac{m\times\eta}{M}$ ⇨ $0.225 \times \frac{33.6}{1000} = \frac{m\times 1}{60}$ ⇨ $m_{CH_3COOH} = 0.453\ g$

$\%\ CH_3COOH = \frac{m_{CH_3COOH}}{m_{\text{العينة}}} \times 100\,\%$ ⇨ $\%\ CH_3COOH = \frac{0.453}{0.958} \times 100\,\%$

⇨ $\%\ CH_3COOH = 47.34\,\%$

سؤال (6 - 8) : ما مولارية محلول حامض الهيدروكلوريك ؟ إذا علمت ان 36.7 mL من محلول هذا الحامض تكافئ 43.2mL من محلول 0.236 M هيدروكسيد الصوديوم ؟

الحل / عند تكافؤ كمية الحامض مع كمية القاعدة فان :

عدد ملي مولات NaOH = عدد ملي مولات HCl

$$M_{HCl} \times V_{HCl} = M_{NaOH} \times V_{NaOH}$$

$$M_{HCl} \times 36.7 = 0.236 \times 43.2 \quad ⇨ \quad M_{HCl} = 0.287 \ mol/L$$

سؤال (6 - 9) : ما مولارية و عيارية محلول هيدروكسيد الباريوم المحضر بإذابة 9.5 g من تلك المادة في 2 L من المحلول والمستعمل في تفاعل حامض -قاعدة ؟

الحل / بما ان التفاعل نوع تعادل وعدد الذرات المتأينه من القاعده $Ba(OH)_2$ هو 2 ⇦ $\eta = 2$

$$M = \frac{\frac{m_g}{M_{g/mol}}}{V_L} \quad ⇨ \quad M = \frac{\frac{9.5}{171}}{2} \quad ⇨ \quad M = 0.0287 \ mol/L$$

$$N = \eta \times M \quad ⇨ \quad N = 2 \times 0.0287 \quad ⇨ \quad 0.055 \ eq/L$$

سؤال (6 - 10) : ما تركيز محلول كلوريد الصوديوم الناتج من :

① مزج 10 mL من محلول 0.15 M من كلوريد الصوديوم مع 10 mL من الماء المقطر ؟

الحل / $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \quad ⇨ \quad 0.15 \times 10 = M_2 \times 10 \quad ⇨ \quad M_2 = 0.075 \ mmol/mL \ , \ mol/L$

② مزج 10mL من محلول 0.15 M من كلوريد الصوديوم مع 10 mL من محلول 0.3 M من كلوريد الصوديوم ؟

الحل / $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \quad ⇨ \quad (0.15\times10) + (0.3\times10) = M_2 \times (10+10)$

$⇨ \quad M_2 = 0.225 \ mmol/mL \ , \ mol/L$

سؤال (6 - 11) : ما حجم محلول برمنكنات البوتاسيوم الذي تركيزه 0.2 M اللازم لتسحيح (تفاعل تاكسد واختزال) 40 mL من محلول 0.1 M كبريتات الحديد (II) في محيط حامضي ؟ معادلة تفاعل التسحيح هي :

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \longrightarrow 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

الحل /

(عدد مولات الماده المجهوله ÷ عدد مولاتها في المعادله) = (عدد مولات الماده المعلومه ÷ عدد مولاتها في المعادله) ⇨ $\frac{n_{FeSO_4}}{10} = \frac{n_{KMnO_4}}{2}$

$$\frac{M_{FeSO_4} \times V_{FeSO_4}}{10} = \frac{M_{KMnO_4} \times V_{KMnO_4}}{2} \quad ⇨ \quad \frac{0.1 \times 40}{10} = \frac{0.2 \times V_{KMnO_4}}{2} \quad ⇨ \quad V_{KMnO_4} = 4 \ mL$$

سؤال (6 - 14) : تمت معايرة 50 mL من محلول حامض HIO_3 (M = 176 g/mole) بالتسحيح مع محلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي بتركيز 0.145 N فاذا علمت ان حجم محلول القاعدة المضاف من السحاحة اللازم للوصول الى نقطة نهاية التفاعل بلغ 45.8 mL احسب :

① التركيز العياري لحامض HIO_3 ؟

② ما عيارية محلول الحامض نفسه عند استعماله في تقدير الحديد حسب التفاعل الاتي :

$$HIO_3 + 4FeCl_2 + 5H_3O^+ + 6Cl^- \longrightarrow 4FeCl_3 + ICl_2^- + 8H_2$$

الحل /

① $N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2 \Rightarrow N_1 \times 50 = 0.145 \times 45.8 \Rightarrow N_{HIO_3} = 0.13$ meq/mL

التفاعل نوع تعادل (حامض + قاعده) وبما ان عدد ذرات H^+ المتأينه من الحامض هو 1 ⇦ $\eta = 1$:

$$m = N\,V\,EM \Rightarrow m = N\,V\frac{M}{\eta} \Rightarrow m_{HIO_3} = 0.13 \times \frac{50}{1000} \times \frac{176}{1} \Rightarrow m_{HIO_3} = 1.144\ g$$

② حسب المعادله المذكوره فأن التفاعل هو نوع اكسده واختزال وفيه يعاني اليود في الحامض اختزال $4e^-$ ⇦ $\eta = 4$:

$$m = N\,V\,EM \Rightarrow m = N\,V\frac{M}{\eta} \Rightarrow 1.144 = N \times \frac{50}{1000} \times \frac{176}{4} \Rightarrow N_{HIO_3} = 0.52\ eq/L$$

سؤال (6 - 15) : لمعايرة محلول NaOH وايجاد تركيزه بشكل مضبوط، تم تسحيح 25 mL منه مع محلول حامض الكبريتيك H_2SO_4 ذو تركيز 0.08 M وكان الحجم المضاف من الحامض اللازم للوصول الى نقطة النهاية هو 47.1 mL احسب التركيز المولاري لمحلول هيدروكسيد الصوديوم، ثم جد عدد غرامات NaOH المذابه في 500 mL من المحلول ؟

الحل /

معادلة التفاعل الموزونة بين الحامض والقاعدة ⇦ $2NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$

$$\frac{\text{عدد مولات الماده المجهوله}}{\text{عدد مولاتها في المعادله}} = \frac{\text{عدد مولات الماده المعلومه}}{\text{عدد مولاتها في المعادله}} \Rightarrow \frac{n_{NaOH}}{2} = \frac{n_{H_2SO_4}}{1}$$

$$\frac{M_{H_2SO_4} \times V_{H_2SO_4}}{1} = \frac{M_{NaOH} \times V_{NaOH}}{2} \Rightarrow \frac{0.08 \times 47.1}{1} = \frac{M_{NaOH} \times 25}{2} \Rightarrow M_{NaOH} = 0.3\ M$$

$$m = M\,V\,M \Rightarrow m = 0.3 \times \frac{500}{1000} \times 40 \Rightarrow m = 6\ g$$

سؤال (6 - 18): اذيب 4.29 g من بلورات كاربونات الصوديوم المائية $Na_2CO_3\,xH_2O$ في قليل من الماء المقطر ثم اكمل حجم المحلول الى 250 mL فأذا علمت ان 25 mL من المحلول الاخير يحتاج الى 15 mL من محلول HCl عياريته 0.2 N لمكافئته ، ماعدد جزيئات الماء (x) في الصيغة الكيميائية لكاربونات الصوديوم المائية ؟

الحل /

$$Na_2CO_3\,xH_2O + 2HCl \rightarrow 2NaCl + CO_2 + H_2O$$

عدد مكافئات حامض الهيدروكلوريك = عدد مكافئات كاربونات الصوديوم المائية

$$N_{Na_2CO_3.xH_2O}(meq/mL) \times V_{Na_2CO_3.xH_2O}(mL) = N_{HCl}(meq/mL) \times V_{HCl}(mL)$$

$$N_{Na_2CO_3.xH_2O} \times 25 = 0.2 \times 15 \Rightarrow N_{Na_2CO_3.xH_2O} = 0.12\ N$$

$$m = N\,V\,EM \Rightarrow m = N\,V\frac{M}{\eta} \Rightarrow 4.29 = 0.12 \times \frac{250}{1000} \times \frac{M}{2} \Rightarrow M_{Na_2CO_3.xH_2O} = 286\ g/mol$$

$$Na_2CO_3.xH_2O = 286 \Rightarrow 106 + 18x = 286 \Rightarrow x = 10$$

سؤال (6 - 20) : اذيب 2.5 g من كاربونات فلز ثنائي التكافؤ نقية MCO_3 (حيث ان M تمثل فلز) في 100 mL من محلول حامضي تركيزه 0.6 N وبعد انتهاء التفاعل بين المادتين وجد ان المحلول الناتج يحتاج الى اضافة 50 mL من محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH تركيزه 0.2 N لمعادلته . احسب الكتلة المولية للفلز ثم حدد هويته ؟

الحل /

عدد مكافات الحامض = عدد مكافات الفلز + عدد مكافات القاعدة

$$eq(NaOH) + eq(MCO_3) = eq(acid) \Leftarrow$$

$$N_{NaOH} \times V_{NaOH} + \left(\frac{m}{EM}\right)_{MCO3} = N_{acid} \times V_{acid}$$

$$0.2 \times 50 + \left(\frac{2.5}{EM}\right)_{MCO3} = 0.6 \times 100 \quad \Rightarrow EM_{MCO3} = 50\ g/eq$$

بما ان كاربونات الفلز ثنائي التكافؤ فانها ستتفاعل على الشكل الاتي مع الحامض :

$$MCO_{3(s)} + 2H^+_{(aq)} \longrightarrow H_2O_{(l)} + CO_{2(g)} + M^{2+}_{(aq)}$$

التفاعل نوع تعادل (ملح + حامض) $\Leftarrow$ $\eta = 2$:

$$EM = \frac{M}{\eta} \quad \Rightarrow \quad 50 = \frac{M}{2} \quad \Rightarrow M_{MCO3} = 100\ g/mol$$

$$M_{MCO3} = (M_M + M_C + 3M_O) \Rightarrow 100 = (M_M + 12 + 3\times16) \Rightarrow M_M = 40\ g/mol \xrightarrow{\text{من الجداول}} Ca$$

سؤال (6 - 21) : اضيف 20 mL من محلول برمنكنات البوتاسيوم $KMnO_4$ تركيزه 0.3 N الى كميه وافيه من محلول KI المحمض فتحررت كميه من اليود I_2 التي تم تسحيحها مع محلول ثايوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ (M= 158 g/mol) حسب التفاعل الاتي : $I_2 + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$ حيث استهلك 25mL من هذا المحلول للوصول الى نقطة نهاية التفاعل احسب :

① عيارية المحلول $Na_2S_2O_3$ ؟ ② عدد غرامات ثايوكبريتات الصوديوم المذابه في لتر من هذا المحلول ؟

الحل /

① ان كمية برمنكنات البوتاسيوم تكافيء كمية اليود المتحرر وان كمية اليود المتحرر يكافيء كمية ثايوكبريتات الصوديوم

وعليه (بالاستعاضة) فأن : عدد مكافئات برمنكنات البوتاسيوم = عدد مكافئات ثايوكبريتات الصوديوم

$$N_{KMnO_4}(meq/mL) \times V_{KMnO_4}(mL) = N_{Na_2S_2O_3}(meq/mL) \times V_{Na_2S_2O_3}(mL)$$

$$0.3 \times 20 = N_{Na_2S_2O_3} \times 25 \quad \Rightarrow N_{Na_2S_2O_3} = 0.24\ meq/mL$$

② التفاعل نوع اكسده واختزال حيث نلاحظ ان الكبريت S يعاني اختزال $1e^-$ $\Leftarrow$ $\eta = 1$:

$$m = N\,V\,EM \Rightarrow m = N\,V\frac{M}{\eta} \Rightarrow m_{Na_2S_2O_3} = 0.24 \times 1 \times \frac{158}{1} \Rightarrow m_{Na_2S_2O_3} = 37.92\ g$$

سؤال (6 - 22) : ماكتلة كبريتات الباريوم $BaSO_4$ $(M = 233\ g/mol)$ التي تترسب تماماً عند مزج كميه كافيه من محلو ل $BaCl_2$ $(M = 208\ g/mol)$ مع $100\ mL$ من حامض الكبريتيك $(M = 98\ g/mol)$ علماً بأن $20\ mL$ من نفس الحامض تحتاج الى $16\ mL$ من $NaOH$ تركيزها $0.1\ M$ لمعادلته ؟

الحل /

$$N_{NaOH} = \eta \times M_{NaOH} \Rightarrow N_{NaOH} = 1 \times 0.1 \Rightarrow N_{NaOH} = 0.1\ N$$

عدد مكافئات حامض الكبريتيك = عدد مكافئات هيدروكسيد الصوديوم

$$N_{NaOH}(meq/mL) \times V_{NaOH}(mL) = N_{H2SO4}(meq/mL) \times V_{H2SO4}(mL)$$

$$0.1 \times 16 = N_{H2SO4} \times 20 \Rightarrow N_{H2SO4} = 0.08\ meq/mL$$

عدد مكافئات كبريتات الباريوم = عدد مكافئات حامض الكبريتيك

$$N \times V = \frac{m \times \eta}{M}$$

$$\Rightarrow m = N\,V\frac{M}{\eta}$$

بما ان التفاعل نوع ترسيب وان عدد الايونات الموجبه × تكافؤها ل $BaSO_4$ = 2 $\Leftarrow$ $\eta = 2$

$$m_{BaSO_4} = 0.08 \times \frac{100}{1000} \times \frac{233}{2} \Rightarrow m_{BaSO_4} = 0.932\ g$$

طريقة أخرى للحل :

$$H_2SO_4 + 2\,NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

$$\frac{\text{عدد مولات الماده المعلومه}}{\text{عدد مولاتها في المعادله}} = \frac{\text{عدد مولات الماده المجهوله}}{\text{عدد مولاتها في المعادله}} \Rightarrow \frac{n_{H_2SO_4}}{1} = \frac{n_{NaOH}}{2}$$

$$\frac{M_{H_2SO_4} \times V_{H_2SO_4}}{1} = \frac{M_{NaOH} \times V_{NaOH}}{2} \Rightarrow \frac{M_{H_2SO_4} \times 20}{1} = \frac{0.1 \times 16}{2} \Rightarrow M_{H_2SO_4} = 0.04\ M$$

$$m = M\,V\,M \Rightarrow m = 0.04 \times \frac{100}{1000} \times 233 \Rightarrow m = 0.932\ g$$

طرائق التحليل الآلي :

تعتمد هذه الطرائق على استخدام الاجهزة الكهربائية والالكترونية في عمليات التحليل الكيميائي والتي تعتمد في عملها على الفاهيم علمية متشعبة في شتى حقول العلم مثل : قياس توصيل المحلول او قياس جهد القطب المغمور في المحلول أو مقدرة المحلول على امتصاص الضوء او مقدرته على انبعاث الضوء

كل هذا أدى إلى ظهور أجهزة متكاملة تستخدم في تعيين تركيز العديد من المواد في عينات مختلفة .وقد أدى تطور الحاسوب والرقائق الإلكترونية إلى تحسين حساسية طرائق التحليل الآلي وسهولة الحصول على النتائج، كما أن تطور طرائق الفصل الكروماتوغرافي جعل التعرف على مكونات العديد من المركبات الموجودة في مخلوط واحد عملاً سهلاً ميسوراً وبدقة ممتازة.

مكونات الجهاز المستخدم في التحليل :

تعتمد اجهزة التحليل الآلي في عملها على ظهور إشارة لها علاقة مباشرة أو غير مباشرة بنوع وتركيز المادة المراد تحليلها .وأغلب الإشارات التي يمكن تسجيلها تنتج عن تحرك في إلكترونات المادة المراد تحليلها، حيث إن معظم أجهزة التحليل الكيميائي تعتمد إما على استخدام الطيف الضوئي أو على مرور التيارالكهربائي .

وعلى هذا الاساس تصنف طرائق التحليل الآلي إلى نوعين رئيسيين هما : طرائق كهروكيميائية وطرائق طيفية.

والجهاز المستخدم في التحليل يتكون من:

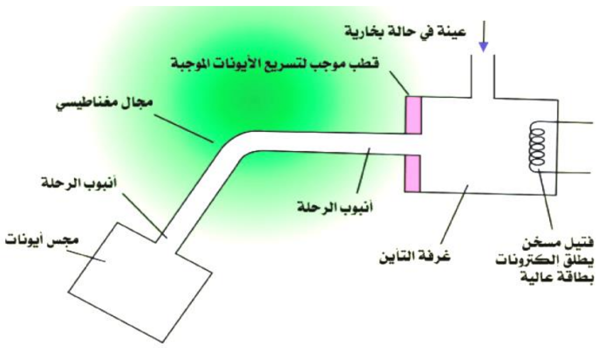
1) مصدر إما للضوء أو لخاصية كهربائية كالتيار أو الجهد 2) خلية توضع بها العينة المراد تحليلها

3) مقدّر للإشارة الناتجة 4) قارىء لهذه الإشارة.

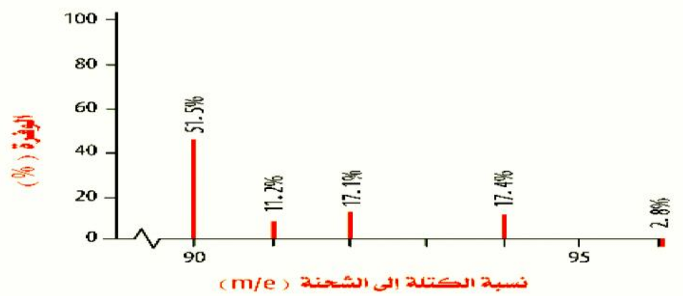
بعض الاجهزة التقنية :

① مطياف الكتلة MS(Mass Spectrum) :

جهاز يستخدم لحساب قيم الكتل الذرية النسبية للعناصر وكذلك النسبة المئوية لوفرة نظير العنصر. وهو من الاجهزة المتطورة جداً ويشتمل على هندسة كهربائية وميكانيكية والكترونية ويتحكم في كل هذا نظام حاسوبي متطور ونظراً لغلو ثمنه فلا يوجد الا بمعامل الاكاديميات العلمية والمعامل الصناعية الكيميائية ولقد ارسل مطياف الكتلة الى الفضاء الخارجي.



ان اساس عمل الجهاز يتم عن طريق فصل الذرات ذات الكتل المختلفة عن بعضها البعض حيث تحول الذرات اولاً الى ايونات احادية الشحنة موجبة بقذف عينه من العنصر في حالته الغازية بالالكترونات العالية الطاقة وعند اصطدامها بذرة العنصر فان الاصطدام يؤدي الى فقدانها لالكترون واحد فيتكون الايون الموجب الاحادي تتنافر هذه الايونات الموجبة بالاقطاب الموجبة التي تساعد على تسريع اشعاع الايونات الموجبة ويمرر هذا الاشعاع من خلال مجال مغناطيسي وتنحرف الايونات حسب كتلتها لان المجال يسبب انحرافاً للايونات الاخف اكبر من الايونات الاثقل وبالتالي يحدث الفصل وتستخدم ايضاً مجسات مناسبة لقياس الوفرة النسبية لكل نظير وكلما زاد عدد الايونات التي لها نفس الكتلة زاد التيار الكهربائي ونتائج هذه القياسات تظهر على شاشة الحاسوب كرسم بياني للوفرة مقابل الكتلة



تمرين (6 - 11) : ما اساس عمل جهاز مطياف الكتلة ؟ الجواب اعلاه

② مطياف الاشعة تحت الحمراء IR(Infrared Spectrophotometer) :

جهاز يستخدم لتعيين العناصر الكيميائية في المركبات قيد الدراسة او المجهولة التركيب او التمييز بين المركبات العضوية المختلفة . ويجب ان يمتلك الجزيء عزم ثنائي القطب لكي يكون فعال في مطيافية الاشعة تحت الحمراء.

عند امرار شعاع من الاشعة تحت الحمراء خلال المادة المراد التعرف عليها يحدث تداخل بين المجال الكهربائي للاشعة تحت الحمراء مع المجال الكهربائي المتولد من عزم ثنائي القطب واذا توافق تردد المجالين فان الجزيء يمتص هذا الشعاع فينتقل من مستوى اهتزازي واطى الى مستوى اهتزازي اعلى وعند فقدانه للطاقة ورجوعه الى مستوى اهتزازه الاول يحصل انبعاث للضوء تحت الاحمر حيث يمكن لكاشف حساس تسجيله وتسجل تلك البيانات على جهاز حاسوب يرسمها على ورق بياني تمثل صورة طيف الاشعة تحت الحمراء .

ولقراءة هذه الرسوم اتفق الكيميائيون العاملون في نطاق مطيافيه الاشعة تحت الحمراء على استخدام وحدة رقم الموجه ((هي عدد الموجات في السنتمتر)) فيمكن قياس درجة التبلمر في صناعة البوليمر وذلك بقياس التغييرات في طبيعة او كمية روابط معينة عند تردد معين مع مرور الزمن.

يوجد ارتباط وثيق بين قمم الامتصاص الاهتزازي وتركيب المجاميع الوظيفية المسؤولة عن هذا الامتصاص ومنه يمكن الاستدلال على وجود هذه المجاميع في المركب حيث ان لكل من هذه المجاميع حزم امتصاص او ترددات معينة تدل عليها

ويتم تشخيص المركب العضوي على منطقتين متميزين في طيفها هما منطقة ترددات المجاميع ومنطقة العنصر النقي (بصمة الاصابع للعنصر) تقع منطقة تردد المجاميع عند الطول الموجي (8 - 2.5) مايكرومتر اي العدد الموجي $1450\text{-}4000\ cm^{-1}$ ويكون الامتصاص ناتج من مجاميع تتكون من ذرتين فقط وليس امتصاص الجزيئة، وهذه الاهتزازات تكون من النوع الامتطاطي وتستخدم الكشف عن هذه المجاميع ويمكن ان يتأثر موقع المجموعة الواحدة في هذه المنطقة حسب موقع المجموعة او المجاميع المجاورة لها وكذلك على العوامل الفراغية.

اما منطقة طبع الاصابع فتقع عند الطول الموجي (15 - 8) مايكرومتر اي العدد الموجي $650\text{-}1500\ cm^{-1}$ وهي اهتزازات انحنائية ويكون الامتصاص ناتجا من اهتزاز الجزيئة ككل وتستخدم هذه المنطقة لاثبات نوع الجزيء او المركب

تستخدم مقاييس طيف تحت الحمراء المدرجة في العديد من الاتجاهات منها:

1-علم الطب الشرعي. 2-في الصناعة مثل التعرف السريع على القياسات المختلفة من المبلمرات وكذلك على المركبات الممتصة بالسطوح والامان في المعامل.

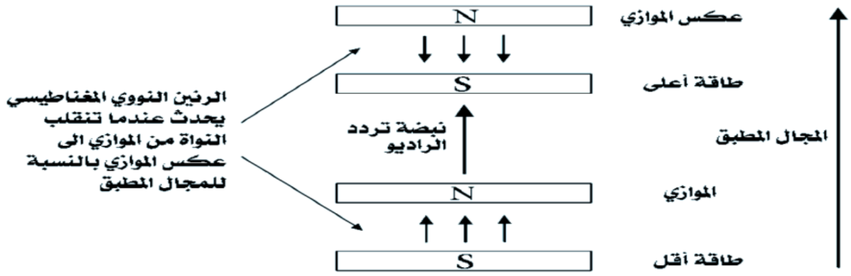
تمرين (6 - 12) : ما المقصود برقم الموجة ؟

الحل / هي عدد الموجات في السنتمتر التي تظهر في الرسم البياني لصورة طيف الاشعة تحت الحمراء للمادة المراد التعرف عليها ويمكن من خلالها تحديد موقع ونوع الاصرة في المركب وبالتالي تشخيص المركب .

((فقير عالم اكرم عند الله من غني جاهل))

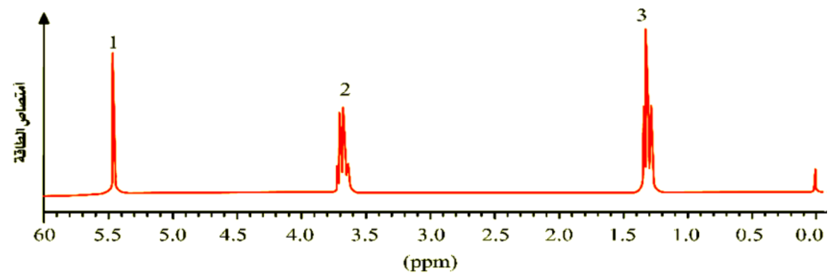
② مطيافية الرنين النووي المغناطيسي NMR :

تعتمد تقنية عمل مطيافية NMR على التداخل بين الخواص المغناطيسية لبعض الانوية ووسطها الكيميائي . فبعض انوية العناصر التي لها اعداد كتل ذرية مثل H لها خواص الدورات مثل الالكترونات ونتيجة لدورانها تعطي لنواتها خواص مغناطيسية فعندما توضع عينة من مركب يحتوي على مثل هذه الانوية في مجال مغناطيسي كبير فان عدد صغير من انوية العنصر تاخذ اتجاه المجال وبقية الانوية تاخذ الاتجاه المعاكس لذا تكون طاقة الانوية التي تاخذ اتجاه المجال اقل من طاقة الانوية التي تاخذ الاتجاه المعاكس وفرق الطاقة هذا يكون له نفس تردد الاشعة الكهرومغناطيسية في مدى تردد الراديو وعند تعريض العينة لنبضات اشعة تردد الراديو فان بعض انوية اتجاه المجال تنقلب بالاتجاه المعاكس وبسبب الالكترونات المحيطة بالنواة فان الطاقة اللازمة للرنين تتغير قليلا وتعتمد على الوسط الكيميائي المحيط وهذا الاختلاف هو مفتاح تعيين التركيب كما موضح في الشكل :



تمرين (6 - 13) : على ماذا تعتمد تقنية عمل مطيافية NMR ؟ الجواب اعلاه .

فمثلاً عند وضع عينة من الايثانول CH_3CH_2OH في جهاز ال NMR يتكون لنا الرسم البياني الاتي :



والذي نلاحظ فيه وجود ثلاث قمم :

1) القمة عند 5.4ppm تمثل H في OH 2) القمة عند ppm 1.2 تمثل بروتونات H في CH_3 ونلاحظ انها تنشطر الى ثلاثة قمم.

3) القمة عند ppm3.7 تمثل H في CH_2 ونلاحظ تنشطر الى اربع قمم سبب هذا الانشطار هو دوران البروتونات على ذرات الكاربون المجاورة وتزاوجه مع بعضها فالبروتون الموجود على ذرة الكاربون المجاورة ينتج فرقا صغيرا في المجال المغناطيسي على البروتون ويعتمد الفرق على عزل البروتون المجاور هل هو في اتجاه ام عكس اتجاه المجال المغناطيسي المطبق على البروتونات المتكافئة في نفس ذرة الكاربون.

التنبؤ بطيف NMR : عندما يشرع الكيميائيون في اصطناع مركب مهم يتنبئون بطيف N MR للمركب المرغوب وبعد ذلك يقارنون طيف المركب الناتج مع المركب المتوقع وبرامج الحاسوب الان تستطيع التنبؤ باطياف NMR من الصيغ الكيميائية حيث تعطي البروتونات الموجودة في اوساط كيميائية مختلفة الاشارة عند قيم ازاحة كيميائية مختلفة وتعطي الازاحة الكيميائية معلومات عن نوع البروتون الموجود.

الفصل السابع :الكيمياء الصناعيه

احد فروع علم الكيمياء تعتبر من اوسع العلوم واكثرها اهمية في الصناعة والعمليات الهندسية الاخرى ، ويهتم بدراسة العمليات الكيميائية التي تجري فيها .وكيفية توجيهها وسبل السيطرة عليها من اجل الحصول على افضل المنتجات وباقل مايمكن من الاضرار البيئية .

معالجة المياه للاغراض الصناعية :

تحتوي المياه الموجودة في الطبيعة على عدد من المواد الكيميائية(عضوية ومعدنية)مذابة او معلقة مما يؤدي للاخلال باتزان البيئة المائية وبالتالي تضر بالانسان والكائنات الحية الاخرى .فمع تنامي الصناعات أخذ الانسان يرمي بالفضلات الكيميائية في الانهار والبحار، واستخدام المبيدات والاسمدة الكيميائية في الزراعة، وكذلك الملوثات الهوائيةالناتجة من ابخرة المصانع كأكاسيد الكبريت والنتروجين التي تترسب بفعل الامطار والتي تعرف بالمطر الحامضي ، ومن ثم تأخذ طريقها بشكل مباشر او غير مباشر نحو البحار مما يؤدي الى تعرض الانسان الى الاصابة بالاوبئة والامراض بفعل تناوله للمياه الملوثة .مثل مرض التيفوئيد والكوليرا وغيرها من الامراض . ومن هذه الملوثات معدن الزئبق Ag ومعدن الرصاص pb وكذلك معدن الكادميوم cd الذي يؤثر على مخ العظام ويسبب فقر الدم.

الطرق المتبعة في تنقية المياه الصناعية :

اولاً :التخثير Coagulation :

((هو عملية تشكيل خثرة من المواد المعلقة الموجودة في الماء. حيث يزداد حجم المواد المعلقة أو تضعف ألفتها للماء الى درجة انها تترسب بسهولة)) بسبب :

1 – تغيير قوى التنافر حول المواد العالقة مما يتيح لقوى فاندرفالز لان تعمل على جذب الجزيئات الى بعضها وتصادمها.

2– قيام هيدروكسيدات المعادن الموجودة في الماء بالترسب واصطياد المواد العالقة في طريقها والمسببة للون.

من المواد الكيميائية المستخدمة في عملية التخثير كبريتات الالمنيوم $Al_2(SO_4)_3$ وكبريتات الحديد $Fe_2(SO_4)_3$ ولكل عامل تخثير مجال pH خاص به . عوامل التخثير اعلاه ذات طبيعة حامضية، وهي تتفاعل مع المواد القلوية المسببة للعكرة لتشكيل كبريتات الكالسيوم $CaSO_4$ أو كبريتات المغنسيوم $MgSO_4$ بالاضافة الى راسب تكون من الهيدروكسيدات :

$$Al_2(SO_4)_3 + 3Ca(HCO_3)_2 \longrightarrow 2Al(OH)_3 + 3CaSO_4 + 6CO_2$$

$$Al_2(SO_4)_3 + 3Mg_2CO_3 + H_2O \longrightarrow 2Al(OH)_3 + 3MgSO_4 + 3CO_2$$

تمرين (7 - 1) : ما السلوك الكيميائي الذي من خلاله تتم عملية التخثير؟

الحل / يزداد حجم المواد المعلقة أو تضعف ألفتها للماء الى درجة انها تترسب بسهولة بسبب :

1 – تغيير قوى التنافر حول المواد العالقة مما يتيح لقوى فاندرفالز لان تعمل على جذب الجزيئات الى بعضها وتصادمها.

2– قيام هيدروكسيدات المعادن الموجودة في الماء بالترسب واصطياد المواد العالقة في طريقها والمسببة للون.

يكون عامل التخثير اكثر فعالية عند:

1– –ضبط قيمة pH ضمن المجال المحدد للعامل

2-.ضبط درجة الحرارة

3- .وجود ايونات سالبة قوية في الماء مثل الكبريتات او الكلوريد

4 – اضافة بولي الكتروليتات .تعتبر هذه البوليمرات من العوامل التي تساعد على توسيع مجال pH الذي يحدث عنده التخثير، كما تعمل على تقليل وقت التخثير .تكون البوليمرات، مرتفعة الوزن الجزيئي وذائبة في الماء .وتصنف الى أنودية تعطي شحنات سالبة، وكاثودية تعطي شحنات موجبة، أو ايونية تعطي شحنات موجبة وسالبة لدى انحلالها في الماء

تمرين (7 - 2) : اذكر ثلاث مواد تستخدم في عملية التخثير ؟

الحل / من المواد الكيميائية المستخدمة في عملية التخثير كبريتات الالمنيوم $Al_2(SO_4)_3$ وكبريتات الحديد $Fe_2(SO_4)_3$ والبولي الكتروليتات .

ثانيا : التلبيد : Floccation

هي عملية اضافة الكمية المناسبة من عامل التخثر الى الماء ومزجه لاتاحه الوقت الكافي لتكوين راسب هيدروكسيد الحديد أو هيدروكسيد الالمنيوم (اللبادة) Floccation أي هو عملية المزج السريع لانتشار المادة الكيميائية المخثرة في كل اطراف الماء. ولذلك، تستخدم في محطات معالجة المياه وحدات مزج او خلاطات تقوم بتحريك الماء في قنوات خاصة بسرعة عالية جداً لتترك بعدها الماء في خزانات او احواض تستخدم للترسيب .وفي حالة وجود مياه ملوثة بالمعادن الثقيلة يمكن التخلص منها، باستخدام إكسانثات السيليلوز ((وهي مادة بوليمرية لزجة لونها برتقالي محمرتضاف هذه المادة الى المياه الملوثة بالمعادن الثقيلة للتخلص منها)) حيث تقوم اكسانثات السيليلوز بخفض نسبة المعدن الى درجة كبيرة عن طريق استبدال ايون Na^+ بأيون المعدن الثقيل M^+ وتشكيل معقد غير منحل يمكن فصله بأحدى طرق الفصل.

تمرين (7 - 3) : متى تضاف اكسانثات السليلوز الى المياه الملوثة لغرض معالجتها؟

الحل / في حالة وجود مياه ملوثة بالمعادن الثقيلة يمكن التخلص منها، باستخدام إكسانثات السيليلوز حيث تقوم بخفض نسبة المعدن الى درجة كبيرة عن طريق استبدال ايون Na^+ بأيون المعدن الثقيل M^+ وتشكيل معقد غير منحل يمكن فصله بأحدى طرق الفصل

ثالثا: الفلترة Filtration :

عملية تقليل او ازالة المواد الصلبة المعلقة في الماء والتي تكون موجودة في الماء اصلاً او تشكلت نتيجة لعمليات الترسيب او التخثير .

أ -نعومة وسط الفلترة :ان حجم حبيبات وسط الفلترة(الذي تتم فيه عملية الفلترة)يجب ان تكون ذات مواصفات تمنع الجزيئات المعلقة من المرور خلالها، وتقوم بمسكها بشكل رخو لكي يتسنى بعد ذلك عملية غسل الفلتر بشكل عكسي اضافة لتمكينها من حجر اكبر كمية من المواد المعلقة

ب – انواع وسط الفلترة: من الانواع المستخدمة هي الكالسيت وهو كاربونات الكالسيوم $CaCO_3$ المعالج حيث يقوم بتعديل جزء من محتوى الماء من ثنائي اوكسيد الكاربون CO_2 عند pH مساوي الى 7:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow Ca(HCO_3)_2$$

ج -اجهزة الفلترة : هنالك عدة تصاميم للفلاتر منها :

1- فلاتر الفحم المنشط Activated Carbon Filter : وتستخدم بشكل واسع في التطبيقات الصناعية لما لها من قدرة فعالة في ازلة الطعم والرائحة واللون من الماء، إضافة الى تخليص الماء من الكلور .يستخدم في هذه الفلاتر حبيبات الفحم الفعال الذي له القدرة على امتصاص المواد العضوية وكذلك تخليص الماء من الكلور الحر بتحويله الى آيون الكلوريد

2 – الفلاتر المغناطيسية Magnatic Felters : كل المياه الصناعية تحتوي على ايونات وشوائب يمكن أن تضر بعمل المنشأت الصناعية من خلال ترسبُها في المراجل حيث تؤدي الى مشاكل في الصناعة. تستخدم الفلاتر المغناطيسية التي تحتوي على مغناطيس دائم او مغناطيس كهربائي ليقوم بازالة الشوائب الحديدية (اكاسيد الحديد) بشكل كامل .

3 – فلاتر متعددة الاوساط Multimdia Filters : تتالف معظم هذه الفلاتر من ثلاث طبقات من اوساط الترشيح مختلفة الكثافة بحيث تكون الطبقة العليا هي الاخشن والطبقة الوسطى ذات حبيبات متوسطة الخشونة والطبقة السفلى تتالف من حبيبات ناعمة.

تمرين (7 - 4) : لماذا يجب ان تمسك الفلاتر المستخدمة الجزيئات المعلقة بشكل رخو ؟

الحل / لكي يتسنى بعد ذلك عملية غسل الفلتر بشكل عكسي اضافة لتمكينها من حجر اكبر كمية من المواد المعلقة

تمرين (7 - 5) : ما المقصود بفلاتر متعددة الاوساط وما نوع هذه الاوساط؟؟

الحل / هي فلاتر تتكون من ثلاث طبقات من اوساط الترشيح مختلفة الكثافة بحيث تكون الطبقة العليا هي الاخشن والطبقة الوسطى ذات حبيبات متوسطة الخشونة والطبقة السفلى تتالف من حبيبات ناعمة.

رابعا: التطرية Softering :

عملية ازالة جزء من ايونات الكالسيوم والمغنسيوم من الماء حيث تسبب هذه الايونات قساوة للمياه تؤدي الى استهلاك كميات كبيرة من الصابون فيها إضافةً الى انها تسبب اضراراً بالملابس المغسولة.

الكيميائيات المستخدمة في تطرية المياه هي :

1 – الكلس المطفأ $Ca(OH)_2$:

يستخدم هذا المركب في المحطات بشكل كبير ويمكن الحصول عليه باضافة الكلس الحي الى الماء :

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$$

ويتفاعل هيدروكسيد الكالسيوم مع القساوة الكاربونية أي العسرة الموجودة في الماء لينتج عن ذلك كاربونات الكالسيوم غير منحلة وهيدروكسيد المغنسيوم غير منحل :

$$CO_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O$$

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2CaCO_3 + 2H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 + 2\,Ca(OH)_2 \longrightarrow Mg(OH)_2 + 2H_2O + 2CaCO_3$$

2 – الصودا $Na(CO)_3$:

تتفاعل الصودا (كاربونات الصوديوم) مع القساوة غير الكاربونية اي عسرة الماء لتعطي رواسب غير منحلة وفق التفاعل التالي :

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3 + Na_2SO_4$$

3 – كلوريد الكالسيوم $CaCl_2$:

يعود السبب في اضافة كلوريد الكالسيوم الى ان كربونات الصوديوم أو المغنسيوم قابلة للذوبان في الماء لكنها تتفاعل كلوريد الكالسيوم لتترسب كما في التفاعلات التالية:

$$MgCO_3 + CaCl_2 \longrightarrow MgCl_2 + CaCO_3$$

$$Na_2CO_3 + CaCl_2 \longrightarrow 2NaCl_2 + CaCO_3$$

خامسا : التعقيم : Disinfection :

هو عملية القضاء على البكتريا الضارة وغيرها من العضيات التي يمكن تكون موجودة في الماء.

تستخدم الطرق الحديثة كعوامل تقنية كيميائية للماء ونذكر منها :

1 – استخدام تقنية النانوتكنولوجي في كل مرشحات التعقيم

2-.الكلوره

3-.برمنغنات البوتاسيوم

4-.الاوزون

5- .اليود

6- .الهايبوكلورايت

7- .الاشعة فوق البنفسجية.

الماء في الصناعة :

تستهلك مصفاة النفط 4 اطنان من الماء لتصنيع برميل واحد من النفط ويتطلب طن واحد من الفولاذ 300 طن من الماء ، كما ان معمل الورق يستهلك كمية من الماء تعادل ما تستهلكه مدينة تعدادها خمسون الف نسمة . يستعمل الماء في الصناعات المختلفة ، وتحت مواصفات متباينة لاحتوائه على شوائب عالقة وذائبة ، كما ان استعماله دون تصفية وتنقية ينتج عنه مشاكل متعددة في مجالات الاستعمالات المنزلية والصناعية على حد سواء فوجود المواد العالقة، يسبب التأكل الفيزيائي كما وتساعد الغازات الذائبة في الماء على النمو الحيوي غير المرغوب فيه للبكتريا، وكذلك الاملاح الذائبة بانواعها تسبب التأكل الكيميائي والترسبات القشرية ويستعمل الماء لاغراض مختلفة منها:

اولاً : النقل الحراري :

كما في عمليات التبادل الحراري لغرض التسخين او التبريد او التكثيف التجميد وحتى في عمليات التدفئة المركزية.

ثانياً :الاذابة :

يعتبر الماء مذيب جيد لكثير من المركبات الكيميائية ويفضل على غيره من المذيبات لسهولة الحصول عليه ورخصهِ.

ثالثاً :التفاعلات الكيميائية :

يستخدم في تحضير الكثير من المركبات منها الاستيلين و حامض الفسفوريك والكبريتيك وغيرها.

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$$
$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$
$$P_2O_5 + 3H_2O \longrightarrow 2H_3PO_4$$

رابعاً : نقل وحمل المواد الصلبة :

مثل تنقل الخامات الصناعية داخل المعمل وخارجه عن طريق قنوات مائية معامل البنجر السكري او باستخدام مياه الانهار لنقل جذوع الاشجار الى الاخشاب والورق.

خامساً : استعمالات متفرقة :

توليد الطاقة الكهربائية واطفاء الحرائق وللأغراض الصحية وغيرها.

التآكل Corrosion:

يقصد بتآكل المعادن؛ التلف او الانحلال التدريجي الذي يصيب الفلز نتيجة تفاعله كيميائيا أو كهربائيا مع الوسط الموجود فيه للانتقال الى حالة اكثر استقرار عما كان عليه قبل التآكل .ويحدث التآكل في المنشأت ببطء شديد وهدوء، مسبباً خسائر مادية واقتصادية وصحية وبيئية .

عملية التآكل :

التآكل ظاهرة طبيعية نشطة لا يمكن منعها بل فقط تثبيطها وتقليلها للحد منها، وذلك لان المعادن والفلزات في الطبيعة تتواجد اغلبها كخامات (اكاسيد معدنية او كاربونات او كبريتيدات) . ويكون الفلز فيها علي هيئة ايون موجب ثم يتم تنقيته واستخلاصه من الخام بأختزاله بالحرارة او الكهرباء لتصبح ايونات الفلزات الموجبة ذرات متعادلة وبالتالي تختزن هذه الطاقة في الفلز وتكون في وضع

مثار يخالف طبيعتها الموجودة عليها في الطبيعة. وعندما تتاح للفلز فرصة من خلال وجوده في وسط مناسب؛ كالرطوبة او الغازات او الضغط عليه ينتقل من الوضع الذري الذي اصبح عليه الى الحالة الايونية التي كان عليها. على هيئة اوكسيد او اي مركبات اخرى .

تمرين (7 - 6) : لماذا لايمكن منع عملية التاكل ؟

الحل / وذلك لان المعادن والفلزات في الطبيعة تتواجد اغلبها كخامات ويكون الفلز فيها علي هيئة ايون موجب وبعد تنقيته واستخلاصه يتحول الى ذرات متعادلة وهو وضع يخالف طبيعتها الموجودة عليها . وعندما تتاح للفلز فرصة من خلال وجوده في وسط مناسب ينتقل من الوضع الذري الذي اصبح عليه الى الحالة الايونية التي كان عليها .

العوامل المؤثرة على التآكل :

يعتمد معدل ومدى التآكل على : 1 – خواص المعدن 2-.وجود معدن او مادة كقطب سالب 3-.فرق الجهد الكهربائي 4-.نقاوة المعدن 5-.حالته الفيزيائية 6-.المساحات النسبية للقطب السالب والموجب 7-.الحجم النسبي لذرات المعدن واوكسيده او نواتج التآكل الاخرى 8-.قابلية ذوبان نواتج التفاعل.

خواص الوسط او المحيط التي تؤثر بصورة كبيرة على التآكل :

1- وجود الرطوبة 2- PH 3 – تركيز الاوكسجين وايون المعدن 4-قابلية التوصيل 5-.الطبيعة النوعية للقطب السالب والقطب الموجب 6-.درجة الحرارة 7-.وجود او عدم وجود عامل مثبط.

الطبيعة الكهروكيميائية للتآكل:

نتيجة لاختلاف تركيب وصفات سطح المعدن يتكون فيه مناطق مصعدية(أنودية)تمثل المنطقة المتآكله من السطح والتي تتعرض للجهد اما المناطق غير المتآكله او الاقل تآكلاً فتشكل مناطق مهبطية(كاثودية .)الجهد الذي يسلط على المعدن اما بشكل دوري كالاهتزاز او الضرب المتكرر أو اللي والثني او الزخم المتكرر على تروس التعشيق(الكير)تنشأ فرقاً في الجهد بين القطبين(المنطقتين) المتكونتين فتتعرض المنطقة الاقل جهداً الى الذوبان او التآكل. لذلك مثلاً يضاف اوكسيد الخارصين الى زيوت التعشيق لمواجهة ذلك التآكل حيث يترسب الخارصين المعدني على سطوح التروس مما يقلل من فرق الجهد الناتج .

تمرين (7 - 7) : لماذا يضاف أوكسيد الخارصين الى زيوت التعشيق ؟

الحل / لمواجهة التآكل حيث يترسب الخارصين المعدني على سطوح التروس مما يقلل من فرق الجهد الناتج عن الزخم المتكرر على تروس التعشيق وبالتالي تقليل التاكل .

يمكن اثبات او التاكدمن تأثير الجهد على معدل التآكل بوضع مسمار في كاشف فيروكسيل .Ferroxyl (مزيج من محلول سداسي سيانوفيرات III البوتاسيوم ومحلول الفينولفثالين) وحيث أن رأس المسمار ونهايته قد تعرضنا للجهد اثناء عملية الانتاج، فأنه سوف يتكون راسب ازرق عند كل من رأس المسمار ونهايته لأن هذه الاجزاء اصبحت انودية(القطب الموجب)اما المنطقة على طول المسمار فستكون حمراء اللون، لذلك فهي تبين بانها مساحة كاثودية(القطب السالب)

لقد تم الاستفادة من قابلية او ميل المعدن على التآكل على كشف المحركات المسروقة من السيارات وكذلك تميز الاسلحة من خلال الاستدلال على الارقام الاصلية التي تم اخفائها بطلائها بالمعدن او ازالتها بالحك بعد سرقتها .ان الفولاذ الواقع في او تحت كل خط من الارقام الاصلية المخفية يبقى تحت الجهد الذي تعرض له اثناء عملية طمس الارقام او اخفائها .ولذلك، فأنه سيكون اكثر أنودية(قطب موجب)من الفولاذ في الاجزاء الاخرى التي لم تتعرض للاجهاد؛ وبالتالي فأن تآكل الفولاذ المجهد سوف يظهر الارقام المخفية عندما توضع عليه ورقة نشا مشبعة بمحلول الكتروليت مع كاشف فروكسيل .

تمرين (7 - 8) : كيف يتم الكشف عن محركات السيارات المسروقة ؟

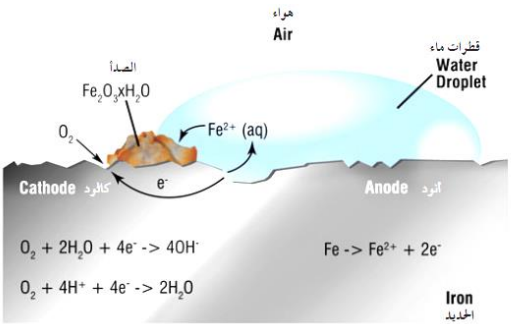
الحل / ان الفولاذ الواقع في او تحت كل خط من الارقام الاصلية المخفية يبقى تحت الجهد الذي تعرض له اثناء عملية طمس الارقام او اخفائها .ولذلك، فأنه سيكون اكثر أنودية(قطب موجب)من الفولاذ في الاجزاء الاخرى التي لم تتعرض للاجهاد؛ وبالتالي فأن تآكل الفولاذ المجهد سوف يظهر الارقام المخفية عندما توضع عليه ورقة نشا مشبعة بمحلول الكتروليت مع كاشف فروكسيل .

التفاعلات الكهروكيميائية للتآكل :

التفاعل المصعدي للمعدن المتآكل هو عبارة عن اكسدة المعدن الى ايونه في بيئة ما ويوصف هذا التفاعل بتفاعل ذوبان المعدن او تفاعل ازالة الالكترون :

$$M \longrightarrow M^{n+} + ne^-$$

وفي حالة السبيكة ربما يحدث عدة تفاعلات مصعدية اعتماداً على عدد المعادن المكونة لتلك السبيكة .



اما التفاعل المهبطي فيختلف باختلاف بيئة التفاعل كالاتي:

1 – في الوسط الحامضي عندما pH اقل من 5 : يتصاعد غاز الهيدروجين :

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$$

2 – في الاوساط القريبة من المتعادلة (pH = 5- 9) وكذلك في الاوساط القاعدية التي pH لها اكبر من 9 يكون التفاعل المهبطي عادة اختزال الاوكسجين:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$$

3 – في وسط ايونات معدنية هناك احتمالين :

أ– يختزل أيون المعدن الى أيون اخر :

$$M^{n+} + e^- \longrightarrow M^{(n-1)+}$$

ب– يختزل ايون المعدن الى ذرات المعدن اي يترسب :

$$M^{n+} + ne^- \longrightarrow M \downarrow$$

ان حدوث التفاعلين المهبطين الاخيرين مرتبط بالجهد الكهروكيميائي للمعدن.

ثرموديناميكية التآكل:

لقد طبق علم الثرموداميك على دراسات التآكل لسنوات عدة من خلال دراسة التغير في الطاقة الحرة ΔG المصاحبة لتفاعل التآكل وذلك من اجل الحكم على تلقائية التآكل من عدمها.

وعليه، تكون عملية التآكل تلقائية ومفضلة ثرموديناميكياً عندما تكون ΔG سالبة . واذا ما اخذنا تآكل الحديد في وسط حامضي HCl كمثال، عندها يمكن كتابة كل تفاعلي الانود والكاثود كما يلي:

انود $Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ $\quad E^\circ_{ox} = +0.44\ V$

كاثود $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2\uparrow$ $\quad E^\circ_{red} = 0\ V$

تفاعلا نصفي الخلية يكونان مصحوبي بتغير في الطاقة الحرة :

$$\Delta G = \Delta G_{ox} + \Delta G_{red}$$

تفاعلا نصفي الخلية يكونان مصحوبي بتغير في الطاقة الحرة ΔG وبأفتراض ان الحديد والهيدروجين في حالة اتزان مع ايوناتها، فان التغير في الطاقة الحرة يمكن ان يربط بجهد القطب عند الاتزان كما يلي :

$\Delta G_{ox} = -nFE^\circ_{ox}$ عند قطب الانود

$\Delta G_{red} = -nFE^\circ_{red}$ عند قطب الكاثود

مثال : احسب الطاقة الحرة القياسية للتفاعل

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$$

اذا علمت ان جهد الاختزال القياسي $E^\circ\ Fe^{+2}/Fe = 0.44V$

الحل : التفاعل المعطى في المثال هو تفاعل اكسدة لذا جهده سوف يكون $= +0.44V$

$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ $\quad E^\circ_{ox} = +0.44\ V$

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{ox}$$
$$= -2 \times 96500 \times 0.44$$
$$= -84920\ J$$

تمرين (7 - 9) : احسب الطاقة الحرة القياسية للتفاعل : $Cd \longrightarrow Cd^{+2} + 2e^-$ علماً بان جهد اختزال الكادميوم = $-0.4\ V$ ؟

الحل /

اولاً تقلب اشارة جهد الاختزال لان التفاعل هو تفاعل اكسدة ⇦ جهد اكسدة الكادميوم = $+0.4\ V$

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{ox}$$
$$\Delta G^\circ = -2 \times 96500 \times +0.4$$
$$\Delta G^\circ = -77200\ j$$

السيطرة على التآكل :

يمكن تلخيص بعض القواعد العامة للسيطرة على التآكل كالتالي:

1 – اختيار المواد(المعدنية وغير المعدنية)يجب ان يعتمد على خواصها الكيميائية والمحيط(الوسط)الذي ستستعمل فيه وليس على كلفته فقط .حيث يجب عزل المواد المعدنية عن المعادن الاكثر كاثودية اذا كان المعدن فعال .وعندما يتطلب وجوده مع معدن متجانس معه، فأن جهود الاكسدة لهما يجب ان تكون متقاربة ومتماثلة من فوق المعدنيين ، كما أن وجود طلاء واقياً سيقلل فرص التحفر على السطح.

2 – استبعاد الرطوبة، وذلك، بحفظ الاجزاء المعدنية في بلاستك غير نفاذ يحتوي على السليكا النشطة. اما اذا وجدت الرطوبة في المحيط، فيجب مثبط ما.

3 – السيطرة على حامضية او قاعدية المحيط؛ لان كل معدن اقل تآكل عند pH معينة مثلاً القصدير يتآكل بسرعة عندما تكون قيمة pH اعلى من 8.5

4 – في تصميم المعدات يجب تجنب الزوايا الحادة او نقاط الارتباط المتداخلة أو الحواجز والعوارض التي يمكن ان تشكل مساحات ركود تتراكم فيها الاوساخ والترسبات . والتي تؤدي الى حدوث عملية التآكل تكون حيثُ ما يسمى بخلايا التركيز.

5 – عندما يكون من غير الممكن تغير طبيعة وسط التآكل، عندها يجب السيطرة على التآكل باستعمال الانودات الذوابة التي تصنع من معادن فعالة كما في السفن؛ حيث تثبت قضبان من المغنسيوم على جوانب السفن لحماية للبدن من التآكل او غمس المغنسيوم في غلايات الماء المنزلي لتجنب الصدأ الناتج عن الماء او قطع من الكالسيوم لمنع تآكل الاجزاء الداخلية لمحرك السيارات او باستعمال طريقة الحماية الكاثودية وهي طريقة تتضمن توجيه تيار يحول المعدن المتآكل من كونه انوداً (قطب موجب) الى كاثود (قطب سالب). وهذا النوع من الحماية ذا قيمة خاصة للهياكل المدفونة مثل خطوط الانابيب والسفن المتوقفة والخزانات حيث يوجه تيار مباشر الى انود ما عادة كرافيت او حديد غني بالسليكون.

تمرين (7 - 10) : ما المقصود بالحماية الكاثودية؟

الحل / وهي طريقة تتضمن توجيه تيار يحول المعدن المتآكل من كونه انوداً (قطب موجب) الى كاثود (قطب سالب). وهذا النوع من الحماية ذا قيمة خاصة للهياكل المدفونة مثل خطوط الانابيب والسفن المتوقفة والخزانات حيث يوجه تيار مباشر الى انود ما عادة كرافيت او حديد غني بالسليكون.

المثبطات Inhibitors :

مواد كيميائية تضاف بكميات قليلة الى وسط التآكل للحد من سرعة تآكل المعدن فيه من خلال عمله على سطح المعدن او قريبا منه من خلال إزالة المواد المسببة للتآكل منه، تعتبر كعامل مضاد في فعله لفعل العامل المساعد حيث يقلل او يوقف التفاعل .تقسم مثبطات التآكل حسب طبيعتها الكيميائية الى:

1 – مثبطات عضوية: مثل الغرويات العضوية؛ حيث تكون طبقات واقية بالامتصاص. فالقواعد العضوية مثل الامينات والبيريدين التي تكون ايونات موجبة تربط نفسها من خلال ذرة النتروجين الى السطح الكاثودي.

2 – مثبطات غير عضوية :مثل سليكات الصوديوم Na_2SiO_3 تضاف بتراكيز قليلة الى المحاليل الملحية المنقولة بالانابيب لتقليل التآكل فيها والحد من مشكله النضح من الانابيب الى حد كبير .وكذلك بنزوات الصوديوم C_6H_5COONa التي تستخدم كمثبط لتآكل حديد الصلب كما ان 1.5 ٪ بنزوات الصوديوم مع 0.1 ٪ من نترات الصوديوم القاعدية تستخدم في محلول مانع التجميد وكذلك هيدروكسيد الكالسيوم $Ca\ OH_2$ الذي يمكن ان يعمل كمثبط كاثودي لتسببه في ترسيب $CaCO_3$ في المياه الحامضية الحاوية على عسرة مؤقتة او CO_2 الذائب. حيث تنجذب الدقائق الغروية لكاربونات الكالسيوم المشحونة بشحنة موجبة الى مناطق الكاثود مما يتسبب في ترسبها هناك الى قطع تيار التآكل.

تمرين (7 - 11) : ما المواد المستخدمة في محلول مانع التجمد؟

الحل / 1.5٪ بنزوات الصوديوم مع 0.1 ٪ من نترات الصوديوم القاعدية تستخدم في محلول مانع التجميد

الطلاء والاصباغ :

تستخدم عملية الطلاء لحماية الادوات من التلف والتآكل وذلك بطلاء الاسطح الخارجية لها لكونه غشاء كيميائياً يعمل على مقاومة العوامل التي تسبب التلف والتآكل. فالطلاء منتج كيميائي عبارة عن دقائق ناعمة غير شفافة تكون محاليل عالقة في سائل يسمى الحامل(الوسيط) Vehicle. تعمل هذه الدقائق على تغطية السطح الخارجي، اما السائل الحامل فيوفر الغشاء الواقي والرابط بين هذه الدقائق والسطح. تتوافر الطلاءات الحديثة الآن بعدة انواع. منها الذي يقاوم الحرارة باضافة مواد معينة او طلاءات خاصة لمحيط قاعدي او حامضي من اهمها الطلاء الزيتي والطلاء المائي.

الطلاء الزيتي Orying Oil Paints :

يعتبر هذا النوع من الطلاء الواقي الرئيسي للاستعمال الخارجي ويتألف من:

اولاً : الصبغات Pignets :

العمل الرئيسي للصبغة في الطلاء هو اعطاء لون الطلاء المميز ، ويؤثر التركيب الكيميائي لها وتوزيعها الحجمي وكذلك شكل دقائقها ونسبتها الى الحامل على خواص الطلاء . والصفات المهمة للصبغات هي :

1 – اللون. 2 – قدرتها على اخفاء السطح المطلي 3 – امتصاص الزيت الذي يمثل كمية الزيت اللازمة لترطيب وزن قياسي من الصبغة بحيث سينساب او يكون سائل مستعلق. 4 – السلوك الكيميائي لها.

تمرين (7 - 12) : ما العوامل التي تؤثر على خواص الطلاء؟

الحل / من العوامل التي تؤثر على خواص الطلاءهو التركيب الكيميائي للصبغة وتوزيعها الحجمي وكذلك شكل دقائقها ونسبتها الى الحامل .

كانت الصبغات في البداية عبارة عن اتربة ملونة او معادن بينما تحتوي الطلاءات الحديثة على عدد معين من الصبغات غير العضوية الصناعية وعدد اقل من الصبغات العضوية وتقسم حسب لونها الى:

أ– الصبغات البيضاء : صبغة الرصاص البيضاء المفضلة لسنوات عدة، هي كاربونات الرصاص القاعدية. ويجب ان لا تستخدم في طلاءات المطابخ لاحتوائها على الرصاص وهناك ايضاً كبريتيد الخارصين ZnS الذي ينتج حسب التفاعلات :

$$Zn + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2$$

$$ZnCl_2 + BaS \longrightarrow ZnS + BaCl_2$$

تمتاز هذه الصبغة بقدرة على الاخفاء جيدة ولا تتأثر بكبريتيد الهيدروجين.

ب– الصبغات الحمراء : هناك عدد من الصبغات اكثرها اهمية هي اوكسيدات الحديد الطبيعية(خام الهيماتايت)والمحضرة صناعياً كصبغة الرصاص الاحمر التي تحضر من تسخين الرصاص الابيض

$$3pb(OH)_2 + 3pbCO_3 + O_2 \longrightarrow 2pb_3O_4 + 3H_2O + 3CO_2$$

وتستعمل كصبغة اولية للسطوح المعدنية وذلك لكونها مادة مضادة للتآكل

ج - الصبغات السوداء : يكون السخام في معظم الصبغة السوداء .كما تستخدم كرومات النحاس مع ثنائي اوكسيد المنغنيز في تكوين طبقة سوداء ثانية مع الحرارة ، وهي افضل لطلاء المعادن من اسودادات الكاربون.

ثانياً: السائل الحامل للصبغة The Vehicle :

هي زيوت دهنية غير مشبعة منها زيت بذور الكتان وزيت الخروع ، زيت الصويا، زيت التانغ (زيت خشب الصين) وزيوت اخرى.

تحتوي بذور الكتان على 32 الى 43٪ زيت ومعظم الزيت يستخلص بالضغط والحرارة مع بعض المواد الجيلاتينية التي يمكن ازالتها بترشيح الزيت وتترك بذور الكتان الخام لفترة طويلة نسبياً يتم خلالها ترسب المواد الجيلاتينية. ليستعمل زيت بذور الكتان في الطلاء مع أو بدون صبغة

تختلف السوائل الحاملة للصبغة الواحد عن الآخر ويمكن تمييز جودة الحامل المستخدم في الطلاء بالاعتماد على:

1 – رقم اليود Iodine Number :

يمثل هذا الرقم عدد مليغرامات اليود الممتص من قبل غرام واحد من الزيت وبذلك يمكن تحديد درجة الاشباع وبالتالي ميل الزيت الدهني على امتصاص الاوكسجين والجفاف وكلما زاد رقم اليود تبين جودة الحامل المستخدم.

2 – رقم التصبن Saponification :

يمثل عدد مليغرامات هيدروكسيد البوتاسيوم KOH المستعملة لكل غرام زيت حيث يتم تسخين عينة من الزيت مع كمية مقاسة من KOH المذابة في الكحول، حيث ان القاعدة تتفاعل مع الزيوت الدهنية منتجة الصابون والزيادة في KOHيتم تحديدها بالمعايرة مع حامض قياسي. يمكن معرفة اهمية رقم التصبن اذا علمنا ان الزيت المعدني (مثل زيت البارافين) هو هيدروكاربون لا يتفاعل مع KOH، لذلك رقم التصبن له يساوي صفر اما الزيوت الدهنية فتملك رقم تصبن يتراوح من 150 الى 195 لذا فان رقم التصبن المنخفض يشير الى وجود كمية كبيرة من المخفف او ان الطلاء مغشوش وبهذا الفحص يتم معرفة جودة الطلاء.

تمرين (7 - 13) : ما اهمية رقم التصبن لمعرفة جودة الطلاء؟

الحل / رقم التصبن المنخفض يشير الى وجود كمية كبيرة من المخفف او ان الطلاء مغشوش وبهذا الفحص يتم معرفة جودة الطلاء.

ثالثاً: المخففات Tninners :

مركبات كيميائية تستعمل لتقليل لزوجة زيوت التجفيف، زيادة تغلغل الحامل وزيادة قابلية ذوبان المواد المعدنية التي يرغب باضافتها الى الحامل. ومن المخففات:

1 – التوربنتين Turpentineمن اقدم المخففات واوسعها انتشاراً في الطلاءات الزيتية المركبات الرئيسة للتوربنتين هي الفا بينين pinene بيتا بينين pinene كاما فنين phene

2 – الكحوليات البترولية Petroleum Spirits مخففات ذات لزوجة منخفضة تغلي في درجة حرارة بين (150 °C - 200 °C) وعندما يجف غشاء الطلاء فأن هذا النوع من المخففات يفقد بالتبخر.

رابعاً :المجففات Driers :

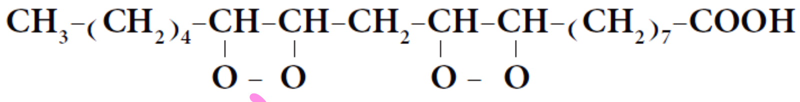
عوامل مساعدة في عملية التجفيف اي امتصاص الاوكسجين وعادة هي صابونيات معدنية او راتنجية والمجففات اليابانية عبارة عن محاليل هذه المركبات في البنزين .تعتبر مجففات الفناديوم اسرع بمقدار مرتين ونصف من مجففات المنغنيز وخمس مرات بقدر مركبات الرصاص والكمية الكبيرة من المجفف تجعل الطلاء يميل لتكوين اغشية صلبة ولماعة.

خامساً: الطبيعة الكيميائية لزيوت التجفيف :

جميع زيوت التجفيف دهنية تركيبها الكيميائي عبارة عن أستر نتج من تفاعل الكليسرول مع حوامض كاربوكسيلية غير مشبعة تحتوي على اصرة مزدوجة او اكثر. عندما يتعرض الزيت الى الهواء فانه يتم امتصاص الاوكسجين ويكون بيروكسايد عضوي فمثلاً حامض اللينولك Linoleicacid صيغته الكيميائية $C_{17}H_{31}COOH$ الصيغة التركيبية له :

$$CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$$

وعند تعرضه للهواء فانه يكون بيروكسايد عضوي :



يعمل البيروكسايد العضوي كعامل مساعد تعجل التجفيف او تكون الغشاء المستقر الصلب للطلاء وتعتمد مسامية الغشاء على طبيعة وتركيز زيت التجفيف وأغشية زيت التانج اقل نفاذية من التي تتكون من زيت بذور الكتان.

الطلاء المائي Water Paint :

تكون الطلاءات المائية الحامل فيها عبارة عن محلول مائي يحتوي على:

1 – بروتين مثل بروتين الصويا.

2 – مذيبات البروتين.

3 – مواد حافظة واخرى مانعة للعفن .

4 – صبغة يمكن ان تتعلق بالحامل.

5 – زيت تجفيف.

الشد بين سطوح الصبغة والحامل والمواد الاخرى يتم السيطرة عليه وتعديله حسب المطلوب وذلك باضافة عوامل فعالة سطحية بحيث تذهب الصبغة الى السطح البيئي مغلفة سطح قطرات زيت التجفيف

تمتاز الطلاءات المائية بانها:

1 – لها فترة جفاف قصيرة ورائحتها قليلة

2 – يمكن العمل بها بسهولة بواسطة الفرشاة وتنظيف الفرشاة تتم بطريقة سهلة

3 – يمكن استعمال الماء كمخفف

4 – تنظيف البقع الناتجة عنها يكون بسهولة وذلك باستخدام قطعة قماش رطبة.

تمتلك الطلاءات المائية بصورة عامة قدرة قوية على اخفاء السطوح التي تغطى بها بسبب ترتيب الصبغة في الغشاء الجاف.

العوامل (المساعدة) المحفزة Catalyst :

العامل المساعد مادة تزيد من سرعة التفاعل دون ان تتغير كيميائياً بشكل دائم، وان الكثير من الصناعات الاقتصادية تعتمد عليها كتكسير واعادة التكوين التي تزودنا بانواع البنزين المختلفة التي نستخدمها في السيارات ، وفي هدرجة الزيوت النباتية لانتاج الزيت الصناعي ، وايضا في صناعة وانتاج الامونيا بعملية هابر.

الكثير من البلدان تشترط وجود هذه المحولات المساعدة في عوادم (صالنصات) السيارات الحديثة حيث ان الاحتراق غير التام للبنزين ينتج غاز CO و غاز NO السامين عند درجات حرارة مرتفعة داخل المحرك في حوالي 1000 °C التي تكون كافية لكل من N_2 و O_2 لتكوينه. وان لم يتم التخلص من CO و NO والهيدروكاربونات غير المحترقة تودي الى تكوين الضباب (الضوء كيميائي). هذا الضباب اصبح من اكثر الملوثات التي تؤدي الى ايذاء الانسان والحيوان والنبات.

الحفاز (العامل المساعد) يمكن ان يكون غالي الثمن حيث انه مصنع من سبيكة البلاتين والراديوم و البلادميوم ونتيجة الابحاث للمهندسين الكيميائيين تمت صناعة حفاز من اكاسيد العناصر الانتقالية كاوكسيد الكروم الذي يؤدي الى كفاءة تحويل مماثلة عند وضعها على عوادم السيارات.

كما تم استخدام عنصر الحديد المفتت كعامل مساعد في الصناعة عند انتاج غاز الامونيا بطريقة هابر.

تعتبر العناصر الانتقالية عوامل مساعدة فعالة بسبب:

1 – لها العديد من حالات التأكسد وبالتالي يسهل عليها نقل الالكترونات وبالتالي خفض طاقة التنشيط وزيادة سرعة التفاعل.

2 – تستطيع ان ترتبط بالعديد من الايونات والجزيئات في مدى واسع وبالتالي تكون اعداداً مختلفة من الاواصر وبالتالي يمكن ان تؤدي الى ربط والتحام المواد المتفاعلة في مكان التفاعل.

تمرين (7 - 14) : لماذا توضع محولات مساعدة على عوادم السيارات؟

الحل / للتخلص من CO و NO السامين والهيدروكاربونات غير المحترقة التي تؤدي الى تكوين الضباب (الضوء كيميائي)الملوث

اجوبة اسئلة الفصل السابع :

سؤال (7 - 1) : ما المقصود بكل مما يأتي :التخثير، الطلاء، كاشف فروكسيل، الفلترة، التآكل، التطرية، رقم اليود،الضوء الكيميائي، الانودات الذائبة، رقم التصبن؟

الحل /

التخثير : هو عملية تشكيل خثرة من المواد المعلقة الموجودة في الماء. حيث يزداد حجم المواد المعلقة أو تضعف ألفتها للماء الى درجة انها تترسب بسهولة .

الطلاء : منتج كيميائي عبارة عن دقائق ناعمة غير شفافة تكون محاليل عالقة في سائل يسمى الحامل(الوسيط) Vehicle. تعمل هذه الدقائق على تغطية السطح الخارجي، اما السائل الحامل فيوفر الغشاء الواقي والرابط بين هذه الدقائق والسطح .

كاشف فروكسيل : مزيج من محلول سداسي سيانوفيرات III البوتاسيوم ومحلول الفينولفثالين يستخدم لاثبات او التاكدمن تأثير الجهد على معدل التآكل .

الفلترة : عملية تقليل او ازالة المواد الصلبة المعلقة في الماء والتي تكون موجودة في الماء اصلاً او تشكلت نتيجة لعمليات الترسيب او التخثير .

التآكل : ؛ هو ظاهرة طبيعية نشطة لا يمكن منعها بل فقط تثبيطها وتقليلها للحد منها وتسبب التلف او الانحلال التدريجي للفلز نتيجة تفاعله كيميائيا أو كهربائيا مع الوسط الموجود فيه للانتقال الى حالة اكثر استقرار عما كان عليه قبل التآكل .ويحدث التآكل في المنشآت ببطء شديد وهدوء، مسبباً خسائر مادية واقتصادية وصحية وبيئية .

رقم اليود : يمثل هذا الرقم عدد مليغرامات اليود الممتص من قبل غرام واحد من الزيت وبذلك يمكن تحديد درجة الاشباع وبالتالي ميل الزيت الدهني على امتصاص الاوكسجين والجفاف وكلما زاد رقم اليود تبين جودة الحامل المستخدم.

الضوء الكيميائي : عبارة عن الغازات المنبعثة من عوادم السيارات وتتكون من غازات CO و NO السامة والهيدروكاربونات غير المحترقة ، هذا الضباب اصبح من اكثر الملوثات التي تؤدي الى ايذاء الانسان والحيوان والنبات.

الانودات الذائبة : معادن فعالة تستخدم للسيطرة على التآكل كما في السفن؛ حيث تثبت قضبان من المغنسيوم على جوانب السفن لحماية للبدن من التآكل او غمس المغنسيوم في غلايات الماء المنزلي لتجنب الصدأ الناتج عن الماء او قطع من الكالسيوم لمنع تآكل الاجزاء الداخلية لمحرك السيارات .

رقم التصبن : يمثل عدد مليغرامات هيدروكسيد البوتاسيوم KOH المستعملة لكل غرام زيت يمكن من خلال معرفة قيمته معرفة جودة الطلاء فمثلاً رقم التصبن المنخفض يشير الى وجود كمية كبيرة من المخفف او ان الطلاء مغشوش .

سؤال (7 - 2) : علل ما ياتي:

1 – اضافة حفازات في عوادم مساعدة السيارات ؟

ج / للتخلص من CO و NO السامين والهيدروكاربونات غير المحترقة التي تؤدي الى تكوين الضباب (الضوء كيميائي)الملوث

2 – تعتبر العناصر الانتقالية عوامل مساعدة فعالة ؟

ج / وذلك بسبب : 1 – لها العديد من حالات التأكسد وبالتالي يسهل عليها نقل الالكترونات وبالتالي خفض طاقة التنشيط وزيادة سرعة التفاعل. 2 – تستطيع ان ترتبط بالعديد من الايونات والجزيئات في مدى واسع وبالتالي تكون اعداداً مختلفة من الاواصر وبالتالي يمكن ان تؤدي الى ربط والتحام المواد المتفاعلة في مكان التفاعل.

3 – يغمس المغنسيوم في غلايات الماء المنزلي ؟

ج / لتجنب الصدأ الناتج عن الماء

4 – عدم استخدام الطلاءات التي تحتوي على صيغة الرصاص البيضاء في طلاءات المطابخ ؟

ج / بسبب السمية العالية لمركبات الرصاص .

5 – اهمية دراسة ومعرفة اسباب التآكل ؟

ج / لما يسببه من اضرار مادية واقتصادية وصحية وبيئية كبيرة.

6 – استخدام خلاطات او وحدات مزج في محطات معالجة المياه ؟

ج / لاتمام عملية المزج السريع لانتشار المادة الكيميائية المخترة في كل اطراف الماء.

7 – استخدام الطبقات الحمراء كصبغة اولية للسطوح المعدنية ؟

ج / وذلك لكونها مادة مضادة للتآكل

8 – الطلاءات المائية لها القدرة على اخفاء السطوح التي تغطي بها ؟

ج / بسبب ترتيب الصبغة في الغشاء الجاف.

9 – اضافة عوامل فعالة سطحية الى الطلاءات المائية ؟

ج / للسيطرة على الشد بين سطوح الصبغة والحامل والمواد الاخرى وتعديله حسب المطلوب .

سؤال (7 - 3) :اذكر ثلاث قواعد للسيطرة على التآكل.

الحل / 1 – اختيار المواد(المعدنية وغير المعدنية)يجب ان يعتمد على خواصها الكيميائية والمحيط(الوسط)الذي ستستعمل فيه وليس على كلفته فقط .حيث يجب عزل المواد المعدنية عن المعادن الاكثر كاثودية اذا كان المعدن فعال .وعندما يتطلب وجوده مع معدن متجانس معه، فأن جهود الاكسدة لهما يجب ان تكون متقاربة ومتماثلة من فوق المعدنيين ، كما أن وجود طلاء واقياً سيقلل فرص التحفر على السطح.

2 – استبعاد الرطوبة، وذلك، بحفظ الاجزاء المعدنية في بلاستك غير نفاذ يحتوي على السليكا النشطة. اما اذا وجدت الرطوبة في المحيط، فيجب مثبط ما.

3 – السيطرة على حامضية او قاعدية المحيط؛ لان كل معدن اقل تآكل عند pH معينة مثلاً القصدير يتآكل بسرعة عندما تكون قيمة pH اعلى من 8.5

سؤال (7 - 4) :ما الذي يجعل عوامل التخثير اكثر فعالية ؟ بين ذلك ؟

الحل / يكون عامل التخثير اكثر فعالية عند:

1– –ضبط قيمة pH ضمن المجال المحدد للعامل

2-.ضبط درجة الحرارة

3- .وجود ايونات سالبة قوية في الماء مثل الكبريتات او الكلوريد

4 – اضافة بولي الكتروليتات .تعتبر هذه البوليمرات من العوامل التي تساعد على توسيع مجال pH الذي يحدث عنده التخثير، كما تعمل على تقليل وقت التخثير .تكون البوليمرات، مرتفعة الوزن الجزيئي وذائبة في الماء .وتصنف الى أنودية تعطي شحنات سالبة، وكاثودية تعطي شحنات موجبة، أو ايونية تعطي شحنات موجبة وسالبة لدى انحلالها في الماء

سؤال (7 - 5) :ما المقصود بالمثبطات وما انواعها حسب طبيعتها الكيميائية؟

الحل / تقسم مثبطات التآكل حسب طبيعتها الكيميائية الى:

1 – مثبطات عضوية: مثل الغرويات العضوية؛ حيث تكون طبقات واقية بالامتصاص. فالقواعد العضوية مثل الامينات والبيردين التي تكون ايونات موجبة تربط نفسها من خلال ذرة النتروجين الى السطح الكاثودي.

2 – مثبطات غير عضوية :مثل سليكات الصوديوم Na_2SiO_3 تضاف بتراكيز قليلة الى المحاليل الملحية المنقولة بالانابيب لتقليل التآكل فيها والحد من مشكله النضح من الانابيب الى حد كبير

سؤال (7 - 6) :اذكر محتويات الحامل في الطلاءات المائية؟

الحل / يحتوي الحامل على:

1 – بروتين مثل بروتين الصويا. 2 – مذيبات البروتين. 3 – مواد حافظة واخرى مانعة للعفن .

4 – صبغة يمكن ان تتعلق بالحامل. 5 – زيت تجفيف.

سؤال (7 - 7) :عدد:

1 – الصفات المهمة للصبغات ؟

ج / الصفات المهمة للصبغات هي : 1 – اللون. 2 – قدرتها على اخفاء السطح المطلي 3 – امتصاص الزيت الذي يمثل كمية الزيت اللازمة لترطيب وزن قياسي من الصبغة بحيث سينساب او يكون سائل مستعلق. 4 – السلوك الكيميائي لها.

2 – العوامل المؤثرة على معدل ومدى التآكل ؟

ج / 1 – خواص المعدن 2-.وجود معدن او مادة كقطب سالب 3-.فرق الجهد الكهربائي

4-نقاوة المعدن 5-.حالته الفيزيائية 6-.المساحات النسبية للقطب السالب والموجب

7-الحجم النسبي لذرات المعدن واوكسيده او نواتج التآكل الاخرى 8-.قابلية ذوبان نواتج التفاعل.

سؤال (7 - 8) :بين الطبيعة الكيميائية لكل من:

1 – كيفية حدوث التآكل ؟

ج / نتيجة لاختلاف تركيب وصفات سطح المعدن يتكون فيه مناطق مصعدية(أنودية)تمثل المنطقة المتآكله من السطح والتي تتعرض للجهد اما المناطق غير المتآكله او الاقل تآكلاً فتشكل مناطق مهبطية(كاثودية .)الجهد الذي يسلط على المعدن اما بشكل دوري كالاهتزاز او الضرب المتكرر أو اللي والثني او الزخم المتكرر على تروس التعشيق(الكير)تنشأ فرقاً في الجهد بين القطبين(المنطقتين) المتكونتين فتتعرض المنطقة الاقل جهداً الى الذوبان او التآكل

2 – زيوت التجفيف ؟

ج / جميع زيوت التجفيف دهنية تركيبها الكيميائي عبارة عن أستر نتج من تفاعل الكليسرول مع حوامض كاربوكسيلية غير مشبعة تحتوي على اصرة مزدوجة او اكثر. عندما يتعرض الزيت الى الهواء فانه يتم امتصاص الاوكسجين ويكون بيروكسايد عضوي فمثلاً حامض اللينولك Linoleicacid صيغته الكيميائية $C_{17}H_{31}COOH$ وعند تعرضه للهواء فانه يكون بيروكسايد عضوي الذي يعمل كعامل مساعد تعجل التجفيف او تكون الغشاء المستقر الصلب للطلاء وتعتمد مسامية الغشاء على طبيعة وتركيز زيت التجفيف وأغشية زيت التانج اقل نفاذية من التي تتكون من زيت بذور الكتان.

سؤال (7 - 9) : اذكر مميزات الطلاءات المائية ؟

الحل / تمتاز الطلاءات المائية بانها:

1 – لها فترة جفاف قصيرة ورائحتها قليلة

2 – يمكن العمل بها بسهولة بواسطة الفرشاة وتنظيف الفرشاة تتم بطريقة سهلة

3 – يمكن استعمال الماء كمخفف

4 – تنظيف البقع الناتجة عنها يكون بسهولة وذلك باستخدام قطعة قماش رطبة.

تمتلك الطلاءات المائية بصورة عامة قدرة قوية على اخفاء السطوح التي تغطى بها بسبب ترتيب الصبغة في الغشاء الجاف.

سؤال (7 - 10): بين التفاعلات الكهروكيميائية للتآكل؟

الحل / التفاعل المصعدي للمعدن المتآكل هو عبارة عن اكسدة المعدن الى ايونه في بيئة ما ويوصف هذا التفاعل بتفاعل ذوبان المعدن او تفاعل ازالة الالكترون : $M \longrightarrow M^{n+} + ne^-$

وفي حالة السبيكة ربما يحدث عدة تفاعلات مصعدية اعتماداً على عدد المعادن المكونة لتلك السبيكة .

اما التفاعل المهبطي فيختلف باختلاف بيئة التفاعل كالاتي:

1 – في الوسط الحامضي عندما pH اقل من 5 : يتصاعد غاز الهيدروجين : $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$

2 – في الاوساط القريبة من المتعادلة (pH = 5- 9) وكذلك في الاوساط القاعدية التي pH لها اكبر من 9 يكون التفاعل المهبطي عادة اختزال الاوكسجين: $O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$

3 – في وسط ايونات معدنية هناك احتمالين :

أ– يختزل أيون المعدن الى أيون اخر : $M^{n+} + e^- \longrightarrow M^{(n-1)+}$

ب– يختزل ايون المعدن الى ذرات المعدن اي يترسب : $M^{n+} + ne^- \longrightarrow M\downarrow$

سؤال (7 - 11): املأ الفراغات الاتية لكل ماياتي:

1 – عوامل التخثير ذات طبيعة حامضية وهي تتفاعل مع .... المسببة للعكرة .

2 – عملية المزج السريع لانتشار المادة الكيميائية المخثرة في كل اطراف الماء تدعى...............

3 – تآكل الخارصين والحديد .... من تآكل النحاس.

4 – تمتاز طبقة الرصاص البيضاء بقدرة على .... جيدة وكذلك لا تتأثر بغاز كبريتيد الهيدروجين.

5 – من المخففات المشتركة في صناعة الطلاء .... و...............

6 – يستخدم عنصر .... كعامل مساعد عند انتشار غاز الامونيا بطريقة هابر.

7 – يعتبر الثوربنين من اقدم المخففات واوسعها انتشاراً في الطلاءات البيئية والمركبات الرئيسية للثوربنين هي .... و .... و...............

الحل /

1 – المواد القلوية

2 – التخثير

3 – أسرع

4 – الاخفاء

5 – التوربنتين و الكحوليات البترولية

6 – الحديد المفتت

7 – الفا بينين و بيتا بينين و كاما فنين

((تم بعونه تعالى))